

INTERCALATION FORMED BY USING OLIGOMER AND/OR POLYMER, PEELING AND SYNTHETIC PRODUCT CONTAINING THE SAME

Publication number: JP9118518

Publication date: 1997-05-06

Inventor: GIYARII DABURIYU BIIRU; SEMEON TEIPURUSUKII;
ANATORII SOROKIN; ANATORII GOORUDOMAN

Applicant: AMCOL INTERNATIONAL CORP

Classification:

- international: C01B33/44; C08K7/00; C08K9/04; C11C5/00;
C01B33/00; C08K7/00; C08K9/00; C11C5/00; (IPC1-7):
C01B33/44; C08L101/00

- european: C01B33/44; C08K7/00; C08K9/04; C11C5/00B;
Y01N6/00

Application number: JP19960145561 19960607

Priority number(s): US19950488264 19950607; US19950488263 19950607;
US19950525416 19950908; US19960637092 19960502

Also published as:



EP0747451 (A)

EP0747451 (A)

Report a data error he

Abstract not available for JP9118518

Abstract of corresponding document: **EP0747451**

Nanocomposites are manufactured by combining a host material, such as an organic solvent or a matrix polymer and exfoliated intercalates formed by contacting a phyllosilicate with a polymer to adsorb or intercalate the polymer between adjacent phyllosilicate platelets. Sufficient polymer is adsorbed between adjacent phyllosilicate platelets to expand the adjacent platelets to a spacing of at least about 5 ANGSTROM, preferably at least about 10 ANGSTROM (as measured after water removal), up to about 100 ANGSTROM and preferably in the range of about 30-40 ANGSTROM, so that the intercalate easily can be exfoliated, e.g., when mixed with an organic solvent or a polymer melt, to provide a carrier material for drugs and the like, or to provide a matrix polymer/platelet composite (nanocomposite) material - the platelets being exfoliated from the intercalate.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-118518

(43)公開日 平成9年(1997)5月6日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 33/44			C 0 1 B 33/44	
C 0 8 L 101/00	K A A		C 0 8 L 101/00	K A A

審査請求 未請求 請求項の数39 O L (全 41 頁)

(21)出願番号	特願平8-145561	(71)出願人	591026584 アンコル インターナショナル コーポレ イション アメリカ合衆国 イリノイ州 60004 ア ーリントン ハイツ ウェスト シュア ドライブ 1500
(22)出願日	平成8年(1996)6月7日	(72)発明者	ギャリー ダブリュ. ビール アメリカ合衆国 60050 イリノイ マク ヘンリー ノース レイク ビュー サー クル 27856
(31)優先権主張番号	08/488, 264	(74)代理人	弁理士 角田 嘉宏
(32)優先日	1995年6月7日		
(33)優先権主張国	米国 (US)		
(31)優先権主張番号	08/488, 263		
(32)優先日	1995年6月7日		
(33)優先権主張国	米国 (US)		
(31)優先権主張番号	08/525, 416		
(32)優先日	1995年9月8日		
(33)優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 オリゴマー及び／またはポリマーを用いて形成されたインターカレーション物及び剥離物ならびにそれを含有する合成物

(57)【要約】

【課題】 有機溶媒またはポリマー溶解物と混合した場合に容易に剥離されうるインターカレーション物により、薬品等のための担体材料として有用なマトリックスポリマー／小板合成物（ナノ合成物）を提供する。

【解決手段】 フィロシリケートをポリマーに接触させて、フィロシリケートの隣接する小板間にポリマーを吸着またはインターカレーションさせることにより形成される、小板間の間隔が広げられたインターカレーション物、及び、そのインターカレーション物の剥離物と、有機溶媒またはマトリックスポリマーなどのホスト材料とを併合することにより得られるナノ合成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 合成物であって、約40重量%から約99.9重量%の宿主材料及び約0.05重量%から約60重量%のフィロシリケート物の剥離小板を含み、

該小板は、フィロシリケートをインターカレントポリマー含有組成物に接触させることにより形成されるインターカレーション物に由来するものであり、

該組成物は少なくとも約2重量%の濃度の前記インターカレントポリマーを含み、フィロシリケートの隣接する層間へのインターカレントポリマーの収着が成し遂げられて、主な隣接するフィロシリケート小板の間の間隔が、インターカレントポリマー収着後に測定すると少なくとも約10Åに広げられていることを特徴とする合成物。

【請求項2】 前記フィロシリケートに接触される組成物中のインターカレントポリマーの濃度が、少なくとも約5重量%である請求項1記載の合成物。

【請求項3】 前記フィロシリケートに接触される組成物中のインターカレントポリマーの濃度が、少なくとも約15重量%である請求項2記載の合成物。

【請求項4】 前記フィロシリケートに接触される組成物中のインターカレントポリマーの濃度が、少なくとも約20重量%である請求項3記載の合成物。

【請求項5】 前記フィロシリケートに接触される組成物中のインターカレントポリマーの濃度が、少なくとも約30重量%である請求項4記載の合成物。

【請求項6】 前記フィロシリケートに接触される組成物中のインターカレントポリマーの濃度が、約50重量%から約80重量%である請求項5記載の合成物。

【請求項7】 前記フィロシリケートに接触される組成物中のインターカレントポリマーの濃度が、約50重量%から約100重量%である請求項5記載の合成物。

【請求項8】 前記フィロシリケートに接触される組成物中のインターカレントポリマーの濃度が、接触開始時に、接触されるフィロシリケートの乾燥重量に基づき少なくとも約16重量%である請求項1記載の合成物。

【請求項9】 前記フィロシリケートに接触される組成物中のインターカレントポリマーの濃度が、接触開始時に、接触されるフィロシリケートの乾燥重量に基づき約16重量%から約70重量%である請求項8記載の合成物。

【請求項10】 前記フィロシリケートに接触される組成物中のインターカレントポリマーの濃度が、接触開始時に、接触されるフィロシリケートの乾燥重量に基づき約16重量%から約35重量%である請求項9記載の合成物。

【請求項11】 前記フィロシリケートに接触される組成物中のインターカレントポリマーの濃度が、接触開始時に、接触されるフィロシリケートの乾燥重量に基づき約35重量%から約55重量%である請求項9記載の合成物。

【請求項12】 前記フィロシリケートに接触される組成物中のインターカレントポリマーの濃度が、接触されるフィロシリケートの乾燥重量に基づき約70重量%である請求項9記載の合成物。

【請求項13】 請求項1記載の合成物におけるインターカレーション物であって、前記インターカレントポリマーが、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリビニルイミン、及びそれらの混合物よりなる群から選択されるインターカレーション物。

【請求項14】 前記インターカレントポリマーが、ポリマー中に含まれるアセタール置換基が約5%を下回るポリビニルアルコールである請求項13記載のインターカレーション物。

【請求項15】 前記インターカレントポリマーが、ポリマー中に含まれるアセタール置換基が約1%を下回るポリビニルアルコールである請求項14記載のインターカレーション物。

【請求項16】 請求項1記載の合成物におけるインターカレーション物であって、前記インターカレントポリマーが、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン、N-ビニルピロリドン、及びそれらの混合物よりなる群から選択されるインターカレーション物。

【請求項17】 前記インターカレントポリマーが、約225から約1,000,000の平均分子量を有する請求項1記載の合成物。

【請求項18】 前記インターカレントポリマーが、約225から約10,000の平均分子量を有する請求項17記載の合成物。

【請求項19】 前記宿主材料が、ジヒドロキシエチルテレフタレート、ヒドロキシエチルテレフタレート、ジヒドロキシブチルテレフタレート及びそれらの混合物よりなる群から選択されるモノマーより重合されたポリマー、ポリアミド、ポリビニルイミン、ポリエチレンテレフタレート及びポリブチレンテレフタレートならびにそれらポリマーの混合物よりなる群から選択されるマトリックスポリマーである請求項1記載の合成物。

【請求項20】 合成物の製造方法であって、該合成物は、約40重量%から約99.95重量%のマトリックス熱可塑性または熱硬化性ポリマー、及び約0.05重量%から約60重量%のフィロシリケート物の剥離小板を含み、

該小板は、隣接する前記フィロシリケート小板の間にインターカレントポリマーがインターカレーションされたフィロシリケートのインターカレーション物に由来するものであり、以下の工程、すなわち、

前記フィロシリケートに、少なくとも約5重量%のインターカレントポリマーを含有する組成物を接触させて、隣接するフィロシリケート小板間を少なくとも約5Åの間隔に広げるのに充分な量にて、隣接するフィロシリケート小板間への該ポリマーのインターカレーションを成し遂げ、

インターカレーションされた小板を熱可塑性または熱硬化性ポリマーと併合し、該熱可塑性ポリマーを充分に加熱して熱可塑性ポリマーの流動性を提供し、且つ前記フィロシリケートの小板を離層させ、及び離層した前記小板を前記マトリックスポリマーに分散させる工程を含む製造方法。

【請求項21】 前記インターカレントポリマーを含有する組成物が、前記フィロシリケートに接触される前記組成物の総重量に基づき約5重量%から約95重量%の有機溶媒を含む、溶解されたポリマー担体を包含する請求項20記載の方法。

【請求項22】 前記担体が、約5重量%から約95重量%の脂肪族アルコールを含む請求項21記載の方法。

【請求項23】 前記脂肪族アルコールが、メタノール、エタノール、及びそれらの混合物よりなる群から選択される請求項22記載の方法。

【請求項24】 フィロシリケートを剥離する方法であって、以下の工程すなわち、

少なくとも約4重量%の水分含量を有するフィロシリケートに、液体担体中少なくとも約2重量%のインターカレントポリマーを含むインターカレーション組成物を、前記フィロシリケートの隣接する小板の間隔を少なくとも約5Åの距離隔たるようにするに充分な量にて接触させて、前記フィロシリケートの隣接する小板の間への前記ポリマーのインターカレーションを成し遂げ、及びインターカレーションされたフィロシリケートの小板を分離する工程を含むことを特徴とする方法。

【請求項25】 前記インターカレントポリマー含有組成物に、前記インターカレーション組成物の総重量に基づき約5重量%から約95重量%の量で、インターカレントポリマーを可溶化できる液体の担体が包まれる請求項24記載の方法。

【請求項26】 前記担体が、約30重量%から約40重量%の水を含む請求項25記載の方法。

【請求項27】 前記担体が、約35重量%から約40重量%の水を含む請求項26記載の方法。

【請求項28】 前記担体が、フィロシリケートに接触される前記インターカレントポリマー含有組成物中のインターカレントポリマーの総重量に基づき、約5重量%から約50重量%の水を含む請求項25記載の方法。

【請求項29】 合成物であって、合成物の約40重量%から約99.5重量%の量の、熱可塑性ポリマー、熱硬化性ポリマー及びそれらの混合物よりなる群から選択されるマトリックスポリマー、ならびに、約0.05重量%から約60重量%のフィロシリケート物の剥離小板を含み、該小板は、インターカレーション組成物を形成するために少なくとも4重量%の水分含量を有するフィロシリケートをインターカレントポリマーに接触させ、インターカレーションによって、フィロシリケートの隣接する層間へのインターカレントポリマーの収着を成し遂げて、

主な隣接するフィロシリケート小板の間隔を、ポリマー収着後の測定値で少なくとも約10Åに広げ、次いで、前記インターカレーション物を主に単一の小板にまで剥離することにより形成されるインターカレーション物に由来するものであることを特徴とする合成物。

【請求項30】 前記フィロシリケートが、インターカレントポリマー及び水を含む組成物の形態において前記インターカレントポリマーに接触せしめられ、該組成物中のインターカレントポリマーの濃度が、フィロシリケートの乾燥重量に基づき、少なくとも約8重量%である請求項29記載の合成物。

【請求項31】 インターカレーション物及び有機溶媒を含む組成物であって、該インターカレーション物は、少なくとも約4重量%の水分含量を有する層状物にインターカレントポリマーを接触させてインターカレーション組成物をつくることにより形成され、該インターカレーション物は、少なくとも1:20のポリマー:層状物の重量比を有し、層状シリケート物の隣接する層間へのポリマーの収着及び複合が成し遂げられて、前記層状シリケート物の主な隣接する小板間隔が、インターカレントポリマーが収着されて最高5重量%の水分含量にまで乾燥した後に測定すると、少なくとも約5Åに広げられたものであることを特徴とする組成物。

【請求項32】 前記インターカレーション組成物中のインターカレントポリマーの濃度が、少なくとも約2重量%である請求項31記載の組成物。

【請求項33】 前記インターカレーション組成物中のインターカレントポリマーの濃度が、約10重量%から約60重量%である請求項31記載の組成物。

【請求項34】 前記インターカレーション組成物中のインターカレントポリマーの濃度が、インターカレーション組成物中の層状物の乾燥重量に基づき少なくとも約20重量%であり、前記インターカレントポリマーに、芳香環、カルボキシ、ヒドロキシ、カルボニル、エーテル、エステル、アミン、アミド、SO_x、PO_x (xは、2、3または4を表す)及びこれらの混合物よりなる群から選択される官能基が含まれる請求項31記載の組成物。

【請求項35】 前記インターカレントポリマーが、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリビニルイミン、及びこれらの混合物よりなる群から選択される請求項31記載の組成物。

【請求項36】 前記インターカレントポリマーがポリビニルピロリドンである請求項31記載の組成物。

【請求項37】 有機性の液体を、フィロシリケートとポリマーとのインターカレーション複合体に併合することによる有機性の液体の増粘方法であって、以下の工程すなわち、

少なくとも1:20のインターカレントポリマー:フィロシリケートの重量比を有するインターカレーション組成

物を形成するために、少なくとも約4重量%の水分含量を有するフィロシリケートにインターカレントポリマーを接触させて、インターカレーション物を形成し、前記隣接するフィロシリケート小板の間隔を少なくとも約5 Åにするまで、インターカレーション物の隣接するフィロシリケート小板間への前記ポリマーのインターカレーションを充分に行い、及び前記インターカレーション物を前記有機溶媒に併合する工程を含むことを特徴とする増粘方法。

【請求項38】 前記フィロシリケートの乾燥重量に基づき、約4重量%から、フィロシリケートの乾燥重量の約50倍重量の水を含み、前記ポリマーを溶解しうる水インターカレーション担体が、前記インターカレーション組成物に包含される請求項37記載の増粘方法。

【請求項39】 組成物の重量の約40重量%から約99.5重量%の1価アルコール、多価アルコール、及びこれらの混合物よりなる群から選択される有機溶媒、ならびにフィロシリケート物のインターカレーション物またはその剥離物を組成物の約0.05重量%から約60重量%含む組成物であって、

前記インターカレーション物は、少なくとも約4重量%の水分含量を有するフィロシリケートをインターカレントポリマーに接触させ、該インターカレントポリマーをフィロシリケートの隣接する層間に収着させて、前記フィロシリケートの小板表面上に複合させることにより形成され、隣接するフィロシリケート小板間の主たる間隔が、ポリマーを収着させてインターカレーション物の水分含量を最高5重量%まで乾燥した後に測定すると少なくとも約5Åに広げられていることを特徴とする組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、フィロシリケートまたは他の層状物等の膨潤可能な層状物の小板 (platelet) 層の間に、1以上のオリゴマーまたはポリマーを収着 (吸着及び/または吸収) させることにより製造され、隣接する層における層間間隔が少なくとも約5 Åに広げられているインターカレーション (intercalation) した層状物、及びその剥離物 (exfoliate) に関する。さらに詳細には、本発明は、好ましくはスメクタイト粘土であるフィロシリケート等の層状物の平らな小板の隣接する層の内側表面の上に、少なくとも2層のオリゴマー及び/またはポリマー分子が収着され、層間間隔が、約100 Åを上限として、少なくとも約5 Å、好ましくは少なくとも約10 Å、さらに好ましくは少なくとも約20 Å、最も好ましくは約30~45 Åに広げられ、あるいは、規則性が消失したインターカレーション物 (intercalate) に関する。このようにして得られるインターカレーションの産物は、全体として親油性でも、もしくは全体として親水性でもなく、双方の性質が組合わさ

ており、熱可塑性マトリックスまたは熱硬化性マトリックスのポリマー溶解物、好ましくは熱可塑性マトリックスポリマーと混合すると容易に剥離され、マトリックスポリマーの1以上の特性が改良される。得られるマトリックスポリマー/小板合成物 (composite) は、ポリマー/フィラー合成物が用いられるいかなる場合においても有用であり、例えば、自動車産業において用いられる、自動車の車体部品、エンジンブロックに隣接する、耐熱性を有するポリマー製自動車部品、ラジアルタイヤ用タイヤコード、ガス不透過性が向上された食品用ラップ、電気製品用構成部材、食品グレードの飲料用容器 (food grade drink container) や、その他の各種用途等で、例えばガラス遷移温度及び高温における耐性といった、弾性及び温度特性等の、マトリックスポリマーの1以上の物理的性質を変更することが所望される場合に有用である。

【0002】

【従来の技術】 従来より、例えばナトリウムモンモリロナイト及びカルシウムモンモリロナイト等のスメクタイト粘土のごときフィロシリケート (phyllosilicate) を、有機性アンモニウムイオン等の有機分子で処理して、隣接する小板シリケート層の間に有機分子をインターカレーションし、それにより隣接するシリケート層の間の層間 (積層間) 間隔を実質的に増大させることが行われている。このように処理され、インターカレーションされたフィロシリケートは、次いで、シリケート層が分離されて (例えば機械的に、強力な剪断混合によって)、剥離することができる。個々のシリケート層は、例えばポリアミド等のマトリックスポリマーの重合前、重合後または重合中にマトリックスポリマーと混合した場合 (米国特許第4,739,007号、米国特許第4,810,734号及び米国特許第5,385,776号参照)、機械的強度及び/または高温に対する特性などの、ポリマーの1以上の特性を実質的に改良することが見出されている。

【0003】 「ナノ合成物」とも称される、かかる先行

技術による合成物は、Allied Signal Inc.の公開国際特許 WO 93/04118号及び米国特許第5,385,776号に開示されており、これらは、インターカレーションを施した層状シリケート物由来の個々の小板粒子をポリマーと混合して、剥離したインターカレーション物の添加により向上された、1以上の特性を有するマトリックスポリマーが形成されることを開示するものである。WO 93/04118号に開示されるように、シランカップリング剤または、マトリックスポリマーに適合性を有する反応基を有する、第4級アンモニウム化合物などのオニウム陽イオンの吸着により、インターカレーション物が形成され、すなわち、隣接するシリケート小板の間の層間間隔が増大する。このような第4級アンモニウムカチオンは、ナトリウムモンモリロナイトまたはカルシウムモンモリロナイトなどの親水性の高い粘土を、有機分子を収着するこ

とができる親油性粘土に変換することがよく知られている。有機的に修飾したシリケートにおける、ポリスチレン及びポリ（エチレンオキシド）の溶媒を用いない直接的なインターカレーションが、「Synthesis and Properties of Two-Dimensional Nanostructures by Direct Intercalation of Polymer Melts in Layered Silicates, Richard A. Vaiaら, Chem. Mater., 5巻, 1694~1696頁（1993）に開示されている。また, Adv. Materials, 7巻, 2号（1985）, 154~156頁, New Polymer Electrolyte Nanocomposites: Melt Intercalation of Poly（Ethylene Oxide） in Mica-Type Silicates, Richard A. Vaiaらに開示されるように、ポリ（エチレンオキシド）は、17.7Åのd-間隔となすために、80℃にて2~6時間加熱することによってナトリウムモンモリロナイト及びリチウムモンモリロナイトの中へ直接インターカレーションすることができる。インターカレーションに伴って、粘土小板の間に位置する水分子がポリマー分子に置換される。しかしながら、インターカレーションされた物は明らかに剥離されえず、ペレットの形態にて調べられた。驚くべきことに、本発明によって剥離物を製造することができたのである。

【0004】ポリビニルピロリドン（PVP）、ポリビニルアルコール（PVA）及びポリ（エチレンオキシド）（PEO）を、モンモリロナイト粘土の小板の間にインターカレーションさせる試みは、これまでにあまり成功していない。Levyら, Interlayer Adsorption of Polyvinylpyrrolidone on Montmorillonite, Journal of Colloid and Interface Science, 50巻, 3号, 1975年3月, 442~450頁に記載の通り、絶対エタノールで連続的に洗浄し、次いで、種々の水分含量の1% PVP/エタノール/水を接触させることにより、洗浄中に収着したエタノール溶媒分子を置換してPVPを収着させ、単イオン性（monoionic）モンモリロナイト粘土（Na, K, Ca及びMg）の小板間に、PVP（平均分子量40,000）を収着させて小板間隔を約17.7Åに広げる試みがなされた。ナトリウムモンモリロナイトだけは、PVP/エタノール/水溶液を接触させた後に、5% H₂Oにて、20Åの基底間隔（basal spacing）を上回る（例えば26Å及び32Å）間隔を有していた。エタノールは、後でPVPを収着させるため、初期に基底間隔を増大させるために必要であり、そして、水はナトリウムモンモリロナイト以外では、粘土小板間におけるPVPの収着に直接影響を及ぼさないと考えられた。この収着は時間を要する困難な作業であり、成功の確率は低かった。

【0005】さらに、Greenland, Adsorption of Polyvinyl Alcohols by Montmorillonite, Journal of Colloid Sciences, 18巻, 647~664頁（1963）に記載のごとく、12%のアセチル基を含むポリビニルアルコールは、収着されたポリビニルアルコール（PVOH）のために約10Åだけ基底間隔を増大させるにとどまった。インタ

ーカレントポリマー含有溶液中のポリマーの濃度を0.25から4%に増大させるにつれて、収着されるポリマーの量は実質的に減少し、インターカレントポリマー含有組成物中1重量%以下のオーダーのポリマー濃度でしか、収着が行われ難いかもしれないことが示唆されている。ポリマーを層状物の中にインターカレーションさせるための前記のような希釈工程は、例えば水等のポリマー単体からインターカレーション物を単離するためにインターカレーションされた層状物を乾燥させるに当たって格別にコストがかかるものと思われ、従って、市場化に向けてのさらなる働きは、明らかになされることがなかった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明はかかる現状に鑑みてなされたものであり、有機溶媒またはポリマー溶融物と混合した場合に容易に剥離されうるインターカレーション物により、薬品等のための担体材料として有用なマトリックスポリマー/小板合成物（ナノ合成物）を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、前記の目的を達成するために成し遂げられたものであり、その要旨は以下の通りである。

【0008】（1）合成物であって、約40重量%から約99.95重量%のホスト材料及び約0.05重量%から約60重量%のフィロシリケート物の剥離小板を含み、該小板は、フィロシリケートをインターカレントポリマー含有組成物に接触させることにより形成されるインターカレーション物に由来するものであり、該組成物は少なくとも約2重量%の濃度の前記インターカレントポリマーを含み、フィロシリケートの隣接する層間へのインターカレントポリマーの収着が成し遂げられて、主な隣接するフィロシリケート小板の間隔が、インターカレントポリマー収着後に測定すると少なくとも約10Åに広げられていることを特徴とする合成物。

【0009】（2）前記（1）の合成物におけるインターカレーション物であって、前記インターカレントポリマーが、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリビニルイミン、及びそれらの混合物よりなる群から選択されるインターカレーション物。

【0010】（3）前記（1）の合成物におけるインターカレーション物であって、前記インターカレントポリマーが、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン、N-ビニルピロリドン、及びそれらの混合物よりなる群から選択されるインターカレーション物。

【0011】（4）合成物の製造方法であって、該合成物は、約40重量%から約99.95重量%のマトリックス熱可塑性または熱硬化性ポリマー、及び約0.05重量%から約60重量%のフィロシリケート物の剥離小板を含み、該小板は、隣接する前記フィロシリケート小板の間にイン

ターカラントポリマーがインターカレーションされたフィロシリケートのインターカレーション物に由来するものであり、以下の工程、すなわち、前記フィロシリケートに、少なくとも約5重量%のインターカラントポリマーを含有する組成物を接触させて、隣接するフィロシリケート小板間を少なくとも約5Åの間隔に広げるのに充分な量にて、隣接するフィロシリケート小板間への該ポリマーのインターカレーションを成し遂げ、インターカレーションされた小板を熱可塑性または熱硬化性ポリマーと併合し、該熱可塑性ポリマーを十分に加熱して熱可塑性ポリマーの流動性を提供し、且つ前記フィロシリケートの小板を離層させ、及び離層した前記小板を前記マトリックスポリマーに分散させる工程を含む製造方法。

【0012】(5) フィロシリケートを剥離する方法であって、以下の工程すなわち、少なくとも約4重量%の水分含量を有するフィロシリケートに、液体担体中少なくとも約2重量%のインターカラントポリマーを含むインターカレーション組成物を、前記フィロシリケートの隣接する小板の間隔を少なくとも約5Åの距離隔たるようにするに充分な量にて接触させて、前記フィロシリケートの隣接する小板の間への前記ポリマーのインターカレーションを成し遂げ、及びインターカレーションされたフィロシリケートの小板を分離する工程を含むことを特徴とする方法。

【0013】(6) 合成物であって、合成物の約40重量%から約99.5重量%の量の、熱可塑性ポリマー、熱硬化性ポリマー及びそれらの混合物よりなる群から選択されるマトリックスポリマー、ならびに、約0.05重量%から約60重量%のフィロシリケート物の剥離小板を含み、該小板は、インターカレーション組成物を形成するために少なくとも4重量%の水分含量を有するフィロシリケートをインターカラントポリマーに接触させ、インターカレーションによって、フィロシリケートの隣接する層間へのインターカラントポリマーの収着を成し遂げて、主な隣接するフィロシリケート小板の間の間隔を、ポリマー収着後の測定値で少なくとも約10Åに広げ、次いで、前記インターカレーション物を主に単一の小板にまで剥離することにより形成されるインターカレーション物に由来するものであることを特徴とする合成物。

【0014】(7) インターカレーション物及び有機溶媒を含む組成物であって、該インターカレーション物は、少なくとも約4重量%の水分含量を有する層状物にインターカラントポリマーを接触させてインターカレーション組成物をつくることにより形成され、該インターカレーション物は、少なくとも1:20のポリマー:層状物の重量比を有し、層状シリケート物の隣接する層間へのポリマーの収着及び複合が成し遂げられたものであって、前記層状シリケート物の主な隣接する小板間の間隔が、インターカラントポリマーが収着されて最高5重量%の水分含量にまで乾燥した後に測定すると、少なくと

も約5Åに広げられていることを特徴とする組成物。

【0015】(8) 有機性の液体を、フィロシリケートとポリマーとのインターカレーション複合体に併合することによる有機性の液体の増粘方法であって、以下の工程すなわち、少なくとも1:20のインターカラントポリマー:フィロシリケートの重量比を有するインターカレーション組成物を形成するために、少なくとも約4重量%の水分含量を有するフィロシリケートにインターカラントポリマーを接触させて、インターカレーション物を形成し、前記隣接するフィロシリケート小板の間隔を少なくとも約5Åにするまで、インターカレーション物の隣接するフィロシリケート小板間への前記ポリマーのインターカレーションを充分に行い、及び前記インターカレーション物を前記有機溶媒に併合する工程を含むことを特徴とする増粘方法。

【0016】(9) 組成物の重量の約40重量%から約99.5重量%の1価アルコール、多価アルコール、及びこれらの混合物よりなる群から選択される有機溶媒、ならびにフィロシリケート物のインターカレーション物またはその剥離物を組成物の約0.05重量%から約60重量%含む組成物であって、前記インターカレーション物は、少なくとも約4重量%の水分含量を有するフィロシリケートをインターカラントポリマーに接触させ、該インターカラントポリマーをフィロシリケートの隣接する層間に収着させて、前記フィロシリケートの小板表面上に複合させることにより形成され、隣接するフィロシリケート小板間の主たる間隔が、ポリマーを収着させてインターカレーション物の水分含量を最高5重量%まで乾燥した後に測定すると少なくとも約5Åに広げられていることを特徴とする組成物。

【0017】本発明によれば、フィロシリケートを、好ましくは本質的にアルコール不含であるPVPポリマー、もしくはPVAインターカラントポリマー組成物に接触させることにより、インターカレーション物が調製される。ここでPVAは、好ましくは5%以下のアセチル基を含むものであり、さらに好ましくは1%以下のアセチル基を含んで、ほぼ完全に加水分解されている。

【0018】本発明の重要な特徴において、インターカレーション用のオリゴマーまたはポリマー組成物であって、オリゴマー及び/またはポリマーならびに担体(例えば、インターカラントオリゴマーまたはインターカラントポリマー用の他の溶媒を加えた水または水のみ)の重量に基づいて、少なくとも約2重量%、好ましくは少なくとも約5重量%の濃度のインターカラントオリゴマーまたはインターカラントポリマー、より好ましくは約50重量%〜約80重量%のオリゴマー及び/またはポリマーを含む組成物を用いて、最良の結果が得られ、フィロシリケート小板間のインターカラントポリマーの収着が良好に成し遂げられる。従って、インターカレーション後にあまり乾燥を行う必要がない。本明細書において、

オリゴマーとは、2から約15の反復するモノマー単位（同じかまたは互いに相違することができる）を有するプレポリマーとして定義され、ポリマーとは、約15より多くの反復するモノマー単位（同じかまたは互いに相違することができる）を有するものとして定義される。本明細書中、シリケート小板間に収着されて、隣接するシリケート小板間の分離または間隔の増大を惹起せず、オリゴマーまたはポリマーは、記載を簡略化するために、双方とも、「インターカラント」もしくは「インターカラントポリマー」または「ポリマーインターカラント」と称する。このようにして、特定のフィロシリケートまたはインターカラントポリマーに限らず、市場に適用可能な方法で、より容易にそしてより完全に剥離を行うために、水溶性または水不溶性のオリゴマーまたはポリマーが十分に収着され、約5から約100Åの範囲でフィロシリケートの層間間隔が増大される。

【0019】本発明の重要な特徴において、水溶性または水不溶性のオリゴマー及び／またはポリマー組成物であって、オリゴマー及び／またはポリマーならびに担体（例えば、インターカラントオリゴマーまたはインターカラントポリマー用の他の溶媒を加えた水または水のみ）の重量に基づいて、少なくとも約2重量%、好ましくは少なくとも約5重量%、より好ましくは10重量%の濃度のインターカラントオリゴマーまたはインターカラントポリマー、最も好ましくは約30重量%〜約80重量%のオリゴマー及び／またはポリマーを含む、インターカレーション用の組成物を用いて最良の結果が得られ、フィロシリケート小板間へのインターカラントポリマーの収着が良好に成し遂げられる。オリゴマーとは、2から約15の反復するモノマー単位（同じかまたは互いに相違することができる）を有するプレポリマーとして定義され、ポリマーとは、約15より多くの反復するモノマー単位（同じかまたは互いに相違することができる）を有するものとして定義される。インターカレーション組成物の液体溶媒中におけるポリマーの濃度には無関係に、インターカレーション組成物は、層状物の隣接する小板間へのポリマーのインターカレーションを効率よく成し遂げるために、少なくとも1:20、好ましくは少なくとも1:10、より好ましくは少なくとも1:5、最も好ましくは約1:40、ポリマー：層状物比を有するべきである。シリケート小板の間に収着されて可及的に結合したオリゴマーまたはポリマーは、隣接するシリケート小板間の分離または間隔の増大を惹起せず。以下本明細書において記載を簡略化するために、オリゴマー及びポリマーの双方とも「インターカラント」または「インターカラントポリマー」または「ポリマーインターカラント」と称する。このようにして、特定のフィロシリケートまたはインターカラントポリマーに限らず、市場に適用可能な方法で、より容易にそしてより完全に剥離を行うために、オリゴマーまたはポリマーが十分に収着され、約5

から約100Å、好ましくは少なくとも約10Åの範囲でフィロシリケートの層間間隔が増大される。

【0020】スメクタイト粘土などのフィロシリケートは、1または2のインターカラントポリマー分子の2つの官能基とフィロシリケート小板の内側表面に結合された金属陽イオンとの間の金属陽イオンキレート型結合を提供する。カルボニル、ヒドロキシル、カルボキシル、アミン、アミド、エーテル、エステル、スルフェート、スルフォネート、スルフィネート、スルファメート、ホスフェート、ホスフォネート、もしくはホスフィネートの官能基、または芳香環を有するポリマーまたはオリゴマーの収着によって、その後剥離するために十分にインターカレーションすることができる。収着及び金属陽イオン静電的相互作用、または分子の2つの酸素原子もしくはチッ素原子と小板の金属陽イオンのとの間の結合、あるいは、スメクタイト層のヘキサ六方晶系または偽六方晶系の環の中の層間陽イオンとインターカラントポリマーの芳香環構造との間の静電的結合により、少なくとも約5Å、好ましくは少なくとも約10Å、そしてより好ましくは少なくとも約20Å、さらに最も好ましくは約30Åから約45Åの範囲で、隣接するシリケート小板または他の層状物の層間間隔が増大される。このようなインターカレーションされたフィロシリケートは、個々のフィロシリケート小板へと容易に剥離することができる。

【0021】インターカレーション及び剥離の際に組成物に付される条件、特に、温度、pH、及びインターカレーション組成物中に含まれる水分含量等の条件に依存して、インターカレーション物及び／または剥離物ならびに担体を含む組成物を所望の粘度に形成することができる。かかる所望の粘度とは、例えば、ゲル化の如何にかかわらず、少なくとも約100 cps、好ましくは少なくとも約500〜1000 cps、そして、特に、約5,000から約5,000,000 cpsの極めて高い粘度も可能である。組成物は揺変性であるので、送り出し（delivery）をより容易にするために剪断によって粘度を低下させ、次いで、剪断を低下または停止させることによって組成物の粘度を増大させることができよう。インターカラントポリマーは、剥離を容易にするために層状物の隣接した小板の空間の間にインターカレーションして、小板表面上の金属陽イオンと複合し、インターカレーション物またはその剥離物が担体／溶媒に併合またはポリマー溶融物に添加された後も、ポリマーはその場所に残留する。粘度小板の表面上へのポリマーの被覆は、層間陽イオンとのイオ的な複合によるものであり、それが担体／溶媒組成物の粘稠化及び揺変性に関与し（それらの性質を付与し）、そして、重要な性質である強度、ガス不透過性及び熱特性をマトリックスポリマーに添えると考えられる。しかしながら、水素結合またはファン・デル・ワールス力または分子複合などの他の結合様式もまた、全体的にもしく

は部分的に、層状物の表面へのポリマーの接着に寄与するかもしれない。

【0022】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を説明する。

【0023】前記合成物(1)において、前記フィロシリケートに接触される組成物中のインターカレントポリマーの濃度は、少なくとも約5重量%、好ましくは少なくとも約15重量%、より好ましくは少なくとも約20重量%、さらに好ましくは少なくとも約30重量%、最も好ましくは約50重量%から約80重量%であるとよい。

【0024】前記合成物(1)において、前記フィロシリケートに接触される組成物中のインターカレントポリマーの濃度は、約50重量%から約100重量%であるとよい。

【0025】前記合成物(1)において、前記フィロシリケートに接触される組成物中のインターカレントポリマーの濃度は、接触開始時に、接触されるフィロシリケートの乾燥重量に基づき少なくとも約16重量%、好ましくは約16重量%から約70重量%、より好ましくは約16重量%から約35重量%、あるいは、より好ましくは35重量%から約55重量%であるとよい。

【0026】また、前記合成物(1)において、前記フィロシリケートに接触される組成物中のインターカレントポリマーの濃度は、接触されるフィロシリケートの乾燥重量に基づき約70重量%であることが特に好ましい。

【0027】前記合成物において、前記インターカレントポリマーが、約225から約1,000,000、好ましくは約225から約10,000の平均分子量を有するとよい。

【0028】また、前記合成物(1)において、前記ホスト材料は、ジヒドロキシエチルテレフタレート、ヒドロキシエチルテレフタレート、ジヒドロキシブチルテレフタレート及びそれらの混合物よりなる群から選択されるモノマーより重合されたポリマー、ポリアミド、ポリビニルイミン、ポリエチレンテレフタレート及びポリブチレンテレフタレートならびにそれらポリマーの混合物よりなる群から選択されるマトリックスポリマーであることが好ましい。

【0029】前記のインターカレーション物(2)において、前記インターカレントポリマーは、ポリマー中に含まれるアセタール置換基が約5%を下回る、好ましくは約1%を下回るポリビニルアルコールであるとよい。

【0030】前記した合成物の製造方法(4)において、前記インターカレントポリマーを含有する組成物は、前記フィロシリケートに接触される前記組成物の総重量に基づき約5重量%から約95重量%の有機溶媒を含む、溶解されたポリマー担体を包含するとよい。

【0031】かかる担体は、約5重量%から約95重量%の脂肪族アルコールを含むことが好ましく、この脂肪族アルコールは、メタノール、エタノール、及びそれらの

混合物よりなる群から選択されるとよい。

【0032】前記したフィロシリケートを剥離する方法(5)において、前記インターカレントポリマー含有組成物に、前記インターカレーション組成物の総重量に基づき約5重量%から約95重量%の量で、インターカレントポリマーを可溶化できる液体の担体が包まれることが好ましい。

【0033】かかる担体は、約30重量%から約40重量%、好ましくは約35重量%から約40重量%の水を含むとよい。または、前記担体が、フィロシリケートに接触される前記インターカレントポリマー含有組成物中のインターカレントポリマーの総重量に基づき、約5重量%から約50重量%の水を含むことが好ましい。

【0034】前記合成物(6)において、前記フィロシリケートが、インターカレントポリマー及び水を含む組成物の形態において前記インターカレントポリマーに接触せしめられ、該組成物中のインターカレントポリマーの濃度は、フィロシリケートの乾燥重量に基づき、少なくとも約8重量%であることが好ましい。

【0035】前記組成物(7)において、前記インターカレーション組成物中のインターカレントポリマーの濃度は、少なくとも約2重量%、好ましくは約10重量%から約60重量%であるとよい。

【0036】また、前記組成物(7)において、前記インターカレーション組成物中のインターカレントポリマーの濃度が、インターカレーション組成物中の層状物の乾燥重量に基づき少なくとも約20重量%であり、前記インターカレントポリマーに、芳香環、カルボキシ、ヒドロキシ、カルボニル、エーテル、エステル、アミン、アミド、SO_x、PO_x(xは、2、3または4を表す)及びこれらの混合物よりなる群から選択される官能基が含まれることが好ましい。

【0037】さらに、前記組成物(7)において、前記インターカレントポリマーは、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリビニルイミン、及びこれらの混合物よりなる群から選択されるとよく、特にポリビニルピロリドンであることが好ましい。

【0038】前記した有機性の液体の増粘方法(8)において、前記フィロシリケートの乾燥重量に基づき、約4重量%から、フィロシリケートの乾燥重量の約50倍重量の水を含み、前記ポリマーを溶解しうる水インターカレーション担体が、前記インターカレーション組成物に包含されることが好ましい。

【0039】本明細書における用語の意味するところを、以下に説明する。

【0040】「層状物」とは、スメクタイト粘土鉱物などの無機物であって、隣接する複数の層が結合した形であり、それぞれの層につき、約3 Åから約50 Å、好ましくは約10 Åの厚さを有するものである。

【0041】「小板」とは、層状物の個々の層を意味す

る。

【0042】「インターカレーション物」または「インターカレーションされた物」とは、層状物の隣接する小板の間に配されたオリゴマー及び／またはポリマー分子を包含し、隣接する小板の間の層間間隔が少なくとも約5 Å、好ましくは少なくとも約10 Åに増大された層状物を意味する。

【0043】「インターカレーション」とは、前記インターカレーション物を形成するための工程を意味する。

【0044】「インターカレントポリマー」または「インターカレント」とは、層状物の小板間に収着されて、インターカレーション物を形成すべく小板表面に複合するオリゴマーまたはポリマーを意味する。

【0045】「インターカレーション担体」とは、層状物のインターカレーションを成し遂げることができるインターカレーション組成物を形成するためにインターカレントポリマーと共に用いられる、有機溶媒含有または有機溶媒不含の水を含んでなる担体を意味する。

【0046】「インターカレーション組成物」とは、インターカレントポリマー、インターカレントポリマーのためのインターカレーション担体、及び層状物を含む組成物を意味する。

【0047】「剥離物」または「剥離された物」とは、インターカレーションされた層状物の個々の小板であり、インターカレーションされた層状物の隣接する小板が、マトリックスポリマーの全体にわたって、または、水、アルコールもしくはグリコールまたは他の種々の有機溶媒等の担体物全体にわたって、個々に分散することができるものである。

【0048】「剥離」とは、インターカレーション物から剥離物を形成するための工程を意味する。

【0049】「ナノ合成物」とは、インターカレーションされて剥離された層状物から得られた、個々の複数の小板が中に分散されている、オリゴマー、ポリマーまたはコポリマーを意味する。

【0050】「マトリックスポリマー」とは、熱可塑性または熱硬化性のポリマーであって、その中にインターカレーション物及び／または剥離物が分散され、ナノ合成物を形成するものである。

【0051】「ホスト材料(host material)」とは、前記マトリックスポリマー等、前記ナノ合成物を形成する分散媒を称する。

【0052】本発明は、オリゴマー及び／またはポリマーに層状のフィロシリケートを接触させて、隣接するフィロシリケート小板の間にインターカレントポリマーまたはインターカレントポリマーの混合物を収着またはインターカレーションさせることによって形成されるインターカレーション物に関する。隣接するフィロシリケート小板の間に十分にインターカレントポリマーが収着されて、隣接する小板間の間隔(層間間隔)が、水を除去

した後に測定した値として、少なくとも約5Å、好ましくは少なくとも約10Åの間隔、さらに好ましくは約30〜45Åの範囲で広げられ、かくしてインターカレーション物が容易に剥離されうるものとなり、場合によっては剪断の必要なく自然に剥離するものとなる。時に、インターカレーション物を剪断する必要があるが、これは、例えば、ポリマー溶融物とインターカレーション物とを混合して容易に成し遂げることができ、マトリックスポリマー/小板合成物あるいはナノ合成物が提供され、かかる小板は、インターカレーションされたフィロシリケートの剥離によって得られるものである。

【0053】インターカレントポリマーは、フィロシリケートに対して親和性を有するべきであり、しかしてインターカレントポリマーが層間空間においてシリケート小板の間に収着されて小板に会合した状態を維持し、剥離後もその会合状態が維持されうる。本発明の好ましい実施態様において、インターカレントポリマーは芳香環を包含し、且つ／または、カルボニル、カルボキシル、ヒドロキシル、アミン、アミド、エーテル、エステル、スルフェート、スルフォネート、スルフィネート、スルファメート、ホスフェート、ホスフォネート、もしくはホスフィネート構造よりなる群から選択される官能基を有しており、フィロシリケートの内側表面に充分に結合する。本発明によれば、小板表面に対するポリマーの結合は、1つのインターカレントポリマー分子またはフィロシリケート小板の内側表面に隣接する2つのインターカレントポリマー分子の有する、2つのカルボニル、2つのカルボキシル、2つのヒドロキシル、2つのアミン、2つのSO_x、2つのPO_x(いずれもxは、2、3、または4を表す)及び／または2つのアミドの官能基と電子を共有する、フィロシリケートの金属陽イオンの金属陽イオン静電的結合または、例えばキレート形成等の複合によると理論付けられる。このようなインターカレントポリマーは、フィロシリケート小板に対して充分な親和性を有しており、剥離のために充分な層間間隔を提供することができ、そして、前記した先行技術に開示されているオニウムイオンまたはシランカップリング剤等のカップリング剤またはスペーシング剤を必要とせずに、小板の表面に対する付着を維持できる。前記剥離のために充分な層間間隔とは、例えば、約5Å〜100Å、好ましくは約10Å〜50Åである。

【0054】インターカレントポリマーの収着は、層状物の隣接する小板の層間間隔が、乾燥時(約重量%以下の水分含量まで)に測定した場合、少なくとも約5Å、好ましくは少なくとも約10Å、より好ましくは少なくとも約20Å、そして最も好ましくは約30〜45Åにまで広げられるに足る程度、充分になされるべきである。ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、及びそれらの混合物などの、本明細書中に開示された好ましい水溶性インターカレントポリマーを用いて、容易に剥離

することができるインターカレーション物を得るためには、フィロシリケートに接触されるインターカレーション組成物中の、インターカレントポリマーと層状物（好ましくは、ナトリウムベントナイトなどの水膨潤性のスメクタイト粘土）との重量比は、少なくとも約1:20、好ましくは少なくとも約1:12から1:10、より好ましくは少なくとも約1:5、最も好ましくは約1:5から1:3にするとよい。インターカレーションの際の、インターカレーション組成物中のポリマーの濃度は、インターカレーション組成物中のポリマーとインターカレント担体（水と有機性液体溶媒）との総重量に基づき、少なくとも約15重量%、より好ましくは少なくとも約20重量%、例えば約20~30重量%から約90重量%の範囲のポリマー濃度であることが望ましい。

【0055】本発明のインターカレーション物は、段階的に層間間隔が増大するものであることが見出されている。フィロシリケートの乾燥重量に基づき、約16重量%未満、例えば約10から約15重量%のポリマーを含有するインターカレントポリマー含有組成物にフィロシリケートが接触されると、層状物の隣接する小板間に、単層の幅（monolayer width）分のポリマーが収着（インターカレーション）される。小板間にインターカレーションされたポリマーの単層によって、層間間隔が約5Åから10Å未満にまで増大する。インターカレントポリマーの量が層状物の乾燥重量に基づき約16重量%から約35重量%未満の範囲である場合、インターカレントポリマーは2層で収着され、従って、図1及び図2に示すように約10Åから約16Åにまで層間間隔が増大される。インターカレントポリマー含有組成物中のインターカレントポリマーの負荷量が、接触される層状物の乾燥重量に基づき、約35重量%から約55重量%未満である場合、図1及び図2に示されるように、層間間隔が約20Åから約25Åにまで増大され、これは、層状物の隣接する小板間に収着された3層のインターカレントポリマーに相当する。インターカレントポリマー含有組成物中に溶解または分散された層状物の乾燥重量に基づき、約55重量%から約80重量%でインターカレントポリマーが付される場合、層間間隔が約30Åから約35Åにまで増大され、これは、層状物の隣接する小板間に収着された（インターカレーションされた）4層及び5層のインターカレントポリマーに相当する。

【0056】このような層間間隔は、オリゴマーまたはポリマー分子を直接的にインターカレーションさせた場合には、オニウムまたはシランカップリング剤などの膨潤剤を前もって収着させない限りは、決して達成されておらず、小板を熱可塑性または熱硬化性のマトリックスポリマーの中に組み込む際に、より容易に且つより完全に剥離を生じさせるものである。かかるインターカレーション物は、ポリマー/小板合成物からのポリマー性物質の製造のための、マトリックス熱可塑性または熱硬化

性ポリマーとの混合物において、また、例えば、化粧品、油田の採掘液、塗料、潤滑剤（特に油及び脂の製造における食品グレードの潤滑剤）等、レオロジーを修飾する際にインターカレーション物及び/または剥離されたインターカレーション物を極性溶媒と混合するために有用である。

【0057】一旦剥離されれば、インターカレーション物の小板は、ほぼ完全に、小板表面にインターカレントポリマー分子が複合した状態で、個々の小板に分離される。そして、元は隣接していた小板は最早、平行して間隔を保った配置を維持せず、担体の全体にわたって、またはマトリックスポリマー溶融物の全体にわたって、主に単独な状態の、ポリマーが被覆（均一にまたは不均一に）された小板として自由に動いて、マトリックスポリマー用のナノスケールのフィラー物質と同様にふるまう。ポリマー分子が小板表面に複合体形成した、主に単独な状態のフィロシリケート小板は、水もしくは有機性の液体などの担体の全体にわたって、またはポリマー溶融物の全体にわたって、ランダムに、均質にそして均一に分散される。一旦マトリックスポリマー/小板合成物が、所望の形態に固められ硬化されると、主に単独な状態のフィロシリケート小板は、永続的に定位に固定され、且つ、マトリックスポリマー/小板の合成物全体にわたって、主に単独な状態の小板としてランダムに、均質にそして均一に分散される。認識されるように、剥離された個々の小板の厚さ（約10Å）は、平坦な対向する平板面のサイズに比べて、比較的小さい。小板は、約200から約2,000の縦横比を有する。このような細かく分割された小板をポリマー溶融物に分散させると、合成物中で特定の容量の小板粒子について、ポリマーと小板粒子とが非常に広い面積で接触することとなり、合成物中で小板の高度な均質性が提供される。ミクロンを下回るサイズ（ナノスケール）にて分散された、高い強度及び引張応力を有する小板粒子は、旧来のミクロンサイズの補強フィラーを匹敵する程度に負荷した場合よりも、ポリマーマトリックスに対して、強い機械的補強力を与え、また、より高いガラス遷移温度（T_g）を与えることができ、そして旧来のフィラーを匹敵する程度に負荷した場合よりもマトリックスポリマーの透過性を、低減させることができる。

【0058】WO 93/04118号に開示されたナノ合成物は、シランカップリング剤または第4級アンモニウム分子などの、ポリマー及び小板粒子の双方と明瞭な結合相対相互作用を有し、ポリマーの特性を向上させる、膨潤/成形剤を必要とするものであるが、一方、本発明のインターカレーション物及び剥離物を形成するために用いられるポリマーインターカレントは、本発明のインターカレーション物及び剥離物が分散されるマトリックスポリマーとならば反応性を有する必要がなく（反応性を有していてもよい）、なお且つ、マトリックスポリマーの1以

上の特性を向上させることができる。

【0059】本発明のインターカレーション物を形成するためには、フィロシリケートが膨潤、あるいは、水溶性オリゴマーもしくはポリマーの収着によりインターカレーションされなければならない。かかる水溶性オリゴマーもしくはポリマーには、芳香環、及び／または、カルボニル、カルボキシル、ヒドロキシル、アミン、アミド、エーテル、エステル、スルフェート、スルフォネート、スルフィネート、スルファメート、ホスフェート、ホスフォネート、もしくはホスフィネート、またはそれらの混合物よりなる群から選択される官能基を包含するものが含まれる。本発明の好ましい実施態様によれば、剥離のために充分にインターカレーションを成し遂げるため、インターカレントポリマーと接触させる前または接触中に、フィロシリケートが、その乾燥重量に基づき、少なくとも約4重量%から該フィロシリケートの乾燥重量の50倍、好ましくは約7重量%から約100重量%、より好ましくは約25重量%から約50重量%の水を含むことが望ましい。好ましくは、効率的なインターカレーションを行うため、インターカレーション担体に接触せしめる前に、少なくとも約4重量%の水を含むようにすべきである。効率的に剥離を行うために、インターカレーション組成物からフィロシリケートに接触せしめられるインターカレントポリマーの量は、インターカレントポリマー／フィロシリケート重量比として（フィロシリケートの乾燥重量に基づき）少なくとも約1:20、好ましくは少なくとも約3.2:20、そしてさらに好ましくは約4~14:20となるように供給されるべきであり、しかし、フィロシリケート等の層状物の小板との間でポリマーの収着及び複合（インターカレーション）が効率よく、例えば層状シリケート物の乾燥重量に基づき、好ましくは約16重量%から約70重量%のインターカレントポリマーのインターカレーションが行われる。

【0060】インターカレントポリマーの収着のために層状物に接触されるポリマー／担体組成物中、少なくとも約2重量%、好ましくは少なくとも約5重量%、より好ましくは少なくとも約50重量%から約100重量%のインターカレントポリマー濃度を有する固体または液体（原液（原体））もしくは水性溶液もしくは分散液、及び／または、例えば水性アルコール等の有機溶媒）組成物の形態にて、インターカレントポリマーは導入される。かかるポリマーは、水溶性、水不溶性または部分的に水溶性のものが使用可能であり、層状物とポリマーとの乾燥重量に基づき少なくとも約20重量%の水、例えば約20~約80重量%、好ましくは少なくとも約30重量%の水及び／または他のインターカレントポリマー用溶媒、特に好ましくは、約30重量%から約50重量%の水または他の溶媒を、層状物／ポリマー混合物に添加に伴い、液体または固体の形態にて添加することができ、このようにして添加すればインターカレーション物によって収着される水

または溶媒の量が減じられ、従って、インターカレーションの後に乾燥するために必要なエネルギーを節約することができる。層状物のすべての、ほとんどすべての、または少なくとも主な層間空間に、インターカレントポリマーを導入することができ、しかしてインターカレーション後に剥離した小板粒子は、好ましくは主に約5層以下、より好ましくは主に1から2層、最も好ましくは主に単層の厚さのものとなる。

【0061】本発明を実施するうえで、インターカレントポリマーを充分に収着して、隣接するフィロシリケート小板の層間間隔が、フィロシリケートを乾燥させた（水分含量が5重量%以下）後に測定した場合、少なくとも約5Å、好ましくは少なくとも約10Åにまで広げられる、膨潤性を有する層状物を種々用いることができる。膨潤性を有する、有用な層状物としては、例えば、モンモリロナイト、特にナトリウムモンモリロナイト、マグネシウムモンモリロナイト及び／またはカルシウムモンモリロナイト、ノンロナイト、バイデライト、ボルコンスコイト（volkonskoite）、ヘクトライト、サボナイト、サウコナイト、ソボカイト（sobokite）、ステイブンサイト、スピンフォルダイト（spinfordite）、パーミキュライト等のスメクタイト粘土鉱物などといった、フィロシリケートが挙げられる。他の有用な層状物には、イライトなどのマイカ石鉱物、及びレディカイト（ledikite）などの層状イライト／スメクタイト鉱物の混合物、及び前記した粘土鉱物とイライトの混合物などが挙げられる。

【0062】層上にほとんどまたは全く電荷を有しない、他の層状物も、少なくとも約5Å、好ましくは少なくとも約10Åにまで層間間隔を広げるインターカレントポリマーでインターカレーションできれば、本発明において有用でありうる。膨潤性を有する好ましい層状物は、構造単位（formula unit）当たり約0.15から0.9電荷の範囲で層上に負電荷と、層間空間内に、その負電荷に見合う数の交換可能な金属陽イオンを有する、2:1タイプのフィロシリケートである。最も好ましい層状物は、モンモリロナイト、ノンロナイト、バイデライト、ボルコンスコイト、ヘクトライト、サボナイト、サウコナイト、ソボカイト、ステイブンサイト及びスピンフォルダイトなどのスメクタイト粘土鉱物である。

【0063】本明細書中で使用される「層間間隔」なる語は、いかようにも離層（剥離）が起きる前に、層状物において集合している状態で、乾燥した隣接する層の内側の面の間の距離を言及する。層間間隔は、層状物が「風乾」（例えば、層状物の乾燥重量に基づき、約3~10重量%、好ましくは約3~6重量%の水を含有する状態まで乾燥）されて測定される。好ましい粘土材料は、通常Na⁺、Ca²⁺、K⁺、Mg²⁺、NH₄⁺等及びそれら混合物などを包含する層間陽イオンを含むものである。

【0064】インターカレーションされた層状物が個々

の小板にまで剥離され（すなわち離層され）るように、本発明において有用な膨潤性を有する層状物にインターカレーションされるインターカレントポリマーの量は、層状シリケート物の乾燥重量に基づき、実質的に約10重量%から約80重量%の範囲で変動させるとよい。本発明の好ましい実施態様において、使用されるインターカレントポリマーの量は、インターカレーションがなされる層状物の乾燥重量に基づき、好ましくは、100グラムの層状物当たり、少なくとも約8グラムのインターカレントポリマーという量、さらに好ましくは、100グラムの層状物当たり、少なくとも約10グラムのインターカレントポリマーという量（乾燥重量）から、100グラムの層状物当たり、約80〜90グラムのインターカレントポリマーという量（乾燥重量）の範囲である。さらに好ましい量は、100グラムの層状物当たり、約20グラムのインターカレントポリマーという量から、100グラムの層状物当たり、約60グラムのインターカレントポリマーという量（乾燥重量）までである。

【0065】インターカレントポリマーは、2つの方法のうち1つの方法で層状物の層間空間内へ導入される（空間の中に収着される）。インターカレーションの好ましい方法においては、層状物が、濃縮されたインターカレントポリマーまたはインターカレントポリマー水溶液、またはインターカレントポリマー有機溶媒溶液（例えばエタノール溶液）と、例えば押出等によって完全に混合される。剥離のために最も良好にインターカレーションを成し遂げるために、層状物／インターカレントポリマーの混合物は、層状物の乾燥重量に基づき、少なくとも約8重量%のインターカレントポリマー、好ましくは少なくとも約10重量%のインターカレントポリマーを含有する。インターカレーション担体（好ましくは水または、例えばエタノール等の有機溶媒を含んだ水）は、まず担体中にポリマーを可溶化または分散させることにより添加することができる。もしくは、乾燥ポリマー及び比較的乾燥した（好ましくは、少なくとも約4重量%の含水量である）フィロシリケートを混合して、その混合物にインターカレーション担体を添加するか、または乾燥したインターカレントポリマーを添加する前にフィロシリケートにインターカレーション担体を加えてもよい。いずれの場合においても、比較的少量のインターカレーション担体（特に水、例えば、フィロシリケートの乾燥重量に基づき、約4重量%の水）を付すことで、小板間のインターカレントポリマーの、非常に優れた収着及び複合がなされることが見出されている。

【0066】スラリーの形態にてフィロシリケートをインターカレーションする場合（例えば、約408 kg（900ポンド）の水、約45.4 kg（100ポンド）のフィロシリケート及び約11.3kg（25ポンド）のポリマーを使用）、インターカレーション組成物中の水の量は、少なくとも約30重量%の好ましい最少値から、とくに限定しない上限

値まで、適宜変更することができる。フィロシリケートのインターカレーション物は、インターカレーション組成物から容易に分離される。

【0067】また別の方法としては、インターカレントポリマー（乾燥していても溶液状態でもよい）添加前に、インターカレーション担体、例えば、水、または有機溶媒を含んだ水を、直接フィロシリケートに添加することができる。インターカレントポリマー分子の収着は、層状物の乾燥重量に基づき、少なくとも約2重量%、好ましくは少なくとも約5重量%のインターカレントポリマー、さらに好ましくは少なくとも約50重量%のインターカレントポリマーを含有する乾燥または液体のインターカレントポリマー組成物へ、層状物を曝すことにより行われてもよい。インターカレーション組成物を熱、圧力、超音波によるキャビテーション、または超短波に曝すことにより、収着を補助してもよい。

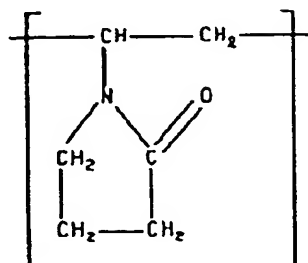
【0068】層状物の小板間にインターカレントポリマーをインターカレーションし、そのインターカレーション物を剥離する別の方法においては、少なくとも約4重量%の水、好ましくは約10から約15重量%の水を含有する層状物が、層状物の乾燥重量に基づき少なくとも約8重量%、好ましくは少なくとも約10重量%のインターカレントポリマーを提供するに充分な割合で、可溶化（水または有機溶媒の担体中で可溶化）されたインターカレントポリマーと混合される。次いで、その混合物は、より迅速にインターカレーションを成し遂げるために、好ましくは押出される。さらには、より迅速にインターカレーションを成し遂げるために、その混合物を、少なくともインターカレントポリマーの熔融温度、好ましくは、少なくともインターカレントポリマーの熔融温度の約40〜50°C上回る温度に加熱することができる。

【0069】本発明の重要な実施態様によれば、1以上の重合可能なモノマーを、層状物の小板間にインターカレーションすることができ、あるいは、単に剥離された層状物と混合して、1以上の重合可能なモノマーが、小板間にインターカレーションされる間に、またはインターカレーション物もしくは剥離されたインターカレーション物と接触している間に重合せられる。1以上の重合可能なモノマーとしては、例えば、水溶性ポリアクリル酸またはポリアクリレートをつくるための、アクリル酸とアクリル酸用の重合開始剤との混合物が可能であり、もしくは、水不溶性ポリマーをつくるために架橋剤を添加することもでき、もしくは、前記モノマーは重合してポリマーを形成する、重合可能な有機性の液体であってもよい。このような水溶性ポリマーは、米国特許第4,251,576号に開示されており、これらは、本発明において使用せられるものである。

【0070】好適な水不溶性の重合可能な1以上のモノマーとしては、例えば、ナイロン等のポリアミドをつくる反応に好適な、ジアミンとジカルボン酸と混合物が可

能である。あるいは、前記1以上のモノマーとして、重合して水不溶性ポリマーを形成する、重合可能な有機性の液体も可能であって、これらは米国特許第4,251,576号に開示されており、本発明において使用することができる。

*

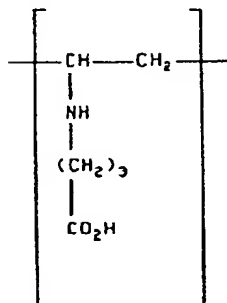


【0073】で示されるモノマー構造を有するポリビニルピロリドン（PVP）などの、水溶性ポリマーである。PVPの水溶性は、（1）ポリビニルピロリドンの加水分解の程度、及び（2）ナトリウムまたはカリウムなどの、PVPの金属塩を形成することなどによって、調整することができる。

【0074】PVPは加水分解により、式（11）

【0075】

【化2】



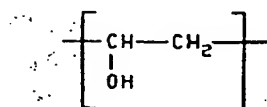
(11)

【0076】によって示されるモノマー構造を有するものになり、そして、かかるPVPは、例えばナトリウムまたはカリウムポリビニルピロリドンなどの塩の形態にてインターカレーションされる。好ましいPVPインターカラント及びPVP誘導体は、約100から約100,000以上、好ましくは約1,000から約40,000の範囲の平均分子量を有するものである。

【0077】他の好適な水溶性ビニルポリマー類には、以下の式

【0078】

【化3】



【0079】で示されるモノマー構造を有するポリ（ビニルアルコール）が含まれる。ポリビニルアルコール類は、本質的に完全に、例えば、アセチル基が5%以下、

*【0071】好ましいインターカラントポリマーは、以下の式（1）

【0072】

【化1】

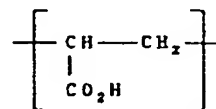
(1)

好ましくは1%以下にまで、加水分解されている場合に最も優れた機能を呈する。また、例えば、約2,000から約10,000の平均分子量程度の、比較的低い分子量のPVAが最も良好に機能するが、約100,000を上限として、高い平均分子量のものも機能を有する。

【0080】以下の式

【0081】

【化4】

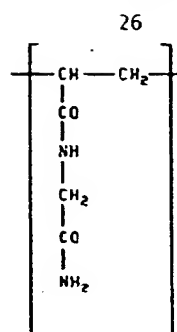
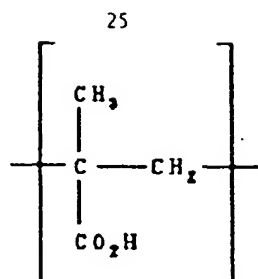


【0082】で示されるモノマー単位を有する、ポリアクリル酸ポリマー類及びコポリマー類、ならびに部分的にまたは完全に中和されたそれらの塩（例えば、金属塩）もまた本発明において好適であって、例えばB.F. GoodrichよりCARBOPOL樹脂として、またはRohm & HaasよりPRIMAL樹脂として市販されているものが、利用可能である。水溶性が保たれる限りにおいて、光による架橋も実施可能である。前記及び以下に記載のポリアクリルポリマー類及びコポリマー類は、約10,000以下、例えば200~10,000の平均分子量を有するものが、よりたやすくインターカレーションするが、分子量約100,000以上までの、さらに高分子量のものも機能を呈する。

【0083】他のポリアクリル酸の水溶性誘導体及び置換体もまた、本発明のインターカラントポリマーとして有用であり、その例としては、以下のモノマー構造

【0084】

【化5】

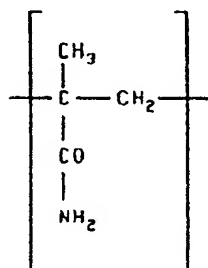


【0085】を有するポリ(メタクリル酸)(PMAA)が挙げられる。

【0086】本発明において好適な、類似する水溶性ポリマー及びコポリマーには、以下のものが包含される。すなわち、下記の一般モノマー構造

【0087】

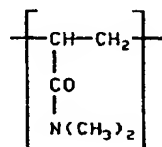
【化6】



【0088】を有するポリ(メタクリルアミド)(PMAAm)、下記の一般モノマー構造

【0089】

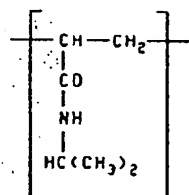
【化7】



【0090】を有するポリ(N,N-ジメチルアクリルアミド)、下記のモノマー構造

【0091】

【化8】



【0092】を有するポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)(PIAAm)、下記のモノマー構造

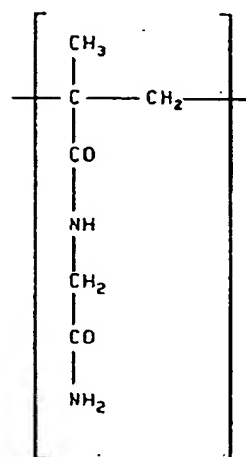
【0093】

【化9】

10 【0094】を有するポリ(N-アセタミドアクリルアミド)、及び下記のモノマー構造

【0095】

【化10】



20

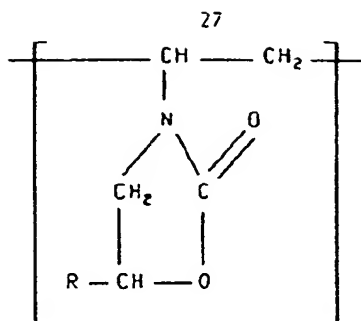
【0096】を有するポリ(N-アセタミドメタクリルアミド)。

30 【0097】前記したアクリルポリマー類のいずれかのうち1つ以上を包含する水溶性コポリマー類もまた、本発明において有用である。そのようなコポリマーの例としては、ポリアクリル酸とポリ(メタクリル酸)とのインターポリマー類、ポリアクリル酸とポリ(メタクリルアミド)とのインターポリマー類、及びポリアクリル酸とメタクリル酸とのインターポリマー類などが挙げられる。

【0098】他の好適な水溶性ポリマー類には、以下のモノマー構造

40 【0099】

【化11】



PVO:R = H

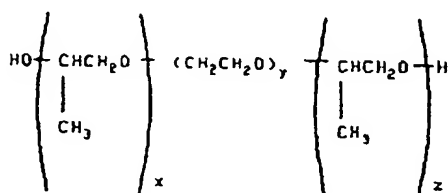
PVMO:R = CH₃

【0100】(式中、Rはポリビニロキサゾリドン(PVO)では水素原子、ポリビニルメチロキサゾリドン(PVMO)ではメチル基を表す)を有する、ポリビニロキサゾリドン及びポリビニルメチロキサゾリドンが包含される。

【0101】また、好適なものとして、以下の2つの式

【0102】

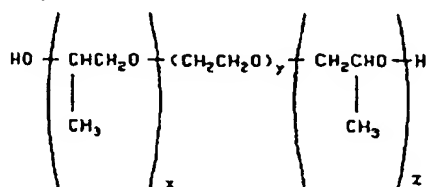
【化12】



【0103】及び

【0104】

【化13】



【0105】(式中、x及びzは、それぞれ約4から約300の範囲の整数を表し、yは、約4から約100の範囲の整数を表す)で示される構造を有するポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレンブロックポリマーも挙げることができる。これらブロックポリマーの例としては、メロキサポール(Meroxapal)105、メロキサポール108、メロキサポール171、メロキサポール172、メロキサポール174、メロキサポール178、メロキサポール251、メロキサポール252、メロキサポール254、メロキサポール255、メロキサポール258、メロキサポール311、メロキサポール312、及びメロキサポール314などが挙げられる。

【0106】他の好適な水溶性/水分散性インターカラントポリマーには、以下のものが含まれる。すなわち、

28

ポリアクリルアミド及びアクリルアミドのコポリマー

類；アクリルアミド／ナトリウムアクリレートコポリマー；アクリレート／アクリルアミドコポリマー；アクリレート／アンモニウムメタクリレートコポリマー；アクリレート類ならびにアクリル酸及びその塩のコポリマー類；アクリレート／ジアセトンアクリルアミドコポリマー類；アクリル／アクリレートコポリマー類；アジピン酸／ジメチルアミノヒドロキシプロピルジエチレントリアミンコポリマー；アミノエチルアクリレートホスフェート／アクリレートコポリマー；アンモニウムアクリレートコポリマー類；アンモニウムスチレン／アクリレートコポリマー類；アンモニウムビニルアセテート／アクリレートコポリマー類；AMPアクリレート／ジアセトンアクリルアミドコポリマー類；AMPDアクリレート／ジアセトンアクリルアミドコポリマー類；安息香酸ブチル／無水フタル酸／トリメチロールエタンコポリマー；エチレン／無水マレイン酸コポリマーのブチルエステル；PVM／MAコポリマーのブチルエステル；カルシウム／ナトリウム PVM／MAコポリマー；コーン

スターチ／アクリルアミド／ナトリウムアクリレートコポリマー；ジエチレングリコールアミン／エピクロロヒドリン／ビヘラジンコポリマー；ドデカン二酸／セテアリールアルコール(cetaryl alcohol)／グリコールコポリマー類；エチレン／無水マレイン酸コポリマー；エチレン／ビニルアルコールコポリマー；PVM／MAコポリマーのエチルエステル；ヒドロキシエチル／PEI-1000及びヒドロキシエチル／PEI-1500などのポリエチレンイミン類；イソブチレン／無水マレイン酸コポリマー；PVM／MAコポリマーのイソプロピルエステル；メラミン／ホルムアルデヒド樹脂；メタクリロイルエチルベタイン／メタクリレートコポリマー類；メトキシPEG-22／ドデシルグリコールコポリマー；オクタデセン／無水マレイン酸コポリマー類；オクチルアクリルアミド／アクリレート／ブチルアミノエチルメタクリレートコポリマー；オクチルアクリルアミド／アクリレートコポリマー類；PEG／ドデシルグリコールコポリマー類；PEI-7、PEI-15、PEI-30、PEI-45、PEI-275、PEI-700、PEI-1000、PEI-1500及びPEI-2500などのポリエチレンイミン類；無水フタル酸／グリセリン／グリシジルデカノエートコポリマー；ポリアクリルアミドメチルプロパンスルホン酸；ポリアクリル酸；ポリアミノプロピルピグアニド；ポリクォーターニウム-1、ポリクォーターニウム-2、ポリクォーターニウム-4、ポリクォーターニウム-5、ポリクォーターニウム-6、ポリクォーターニウム-7、ポリクォーターニウム-8、ポリクォーターニウム-9、ポリクォーターニウム-10、ポリクォーターニウム-11、ポリクォーターニウム-12、ポリクォーターニウム-13、ポリクォーターニウム-14、ポリクォータ

ーニウム-15等のポリマー性第4級アンモニウム塩類；ポリビニルアルコール；ポリビニルイミダゾリニウムアセテート；カリウムアルミニウムポリアクリレート；PVM/MAコポリマー類；PVP/エイコセンコポリマー類；PVP/エチルメタクリレート/メタクリル酸コポリマー；PVP/ヘキサデセンコポリマー；PVP/VAコポリマー；PVP/ビニルアセテート/イタコン酸コポリマー；ナトリウムアクリレート/ビニルアルコールコポリマー類；ナトリウムC₆H₅、オレフィン/マレイン酸コポリマー；ナトリウムポリメタクリレート；ナトリウムポリナフタレンスルフォネート；ナトリウムポリスチレンスルフォネート；ナトリウムスチレン/アクリレート/PEG-10ジマレアートコポリマー；セルロースの水溶性エステル類及びエーテル類；ナトリウムスチレン/PEG-10マレアート/ノノキシノール (nonoxynol) -10マレアート/アクリレートコポリマー；スターチ/アクリレート/アクリルアミドコポリマー類；スチレン/アクリルアミドコポリマー；スチレン/アクリレート/アンモニウムメタクリレートコポリマー；スチレン/無水マレイン酸コポリマー；スチレン/PVOコポリマー；シュクロースベンゾエート/シュクロースアセテートイソブチレート/ブチルベンジルフタレートコポリマー；シュクロースベンゾエート/シュクロースアセテートイソブチレート/ブチルベンジルフタレート/メチルメタクリレートコポリマー；ウレア/ホルムアルデヒドブレポリマー類；ウレア/メラミン/ホルムアルデヒドブレポリマー類；ビニルアセテート/クロトン酸コポリマー類；ならびにビニルアルコールコポリマー類である。

【0107】多糖類など、他の水溶性のポリマー性ポリオール類及び多価アルコールもまた、インターカラントポリマーとして好適である。

【0108】好適な水不溶性インターカラントポリマーには、ポリアミド類、ポリエステル類、ポリカーボネート類、ポリウレタン類、ポリエポキシド類、ポリオレフィン類及びポリアルキルアミド類、ならびにそれらの混合物が包含される。

【0109】好適な水不溶性ポリマーとしては、以下のものが挙げられる。すなわち、エチレンオキシド、ブチレンオキシド、プロピレンオキシド、フェノール類及びビスフェノール類ベースのポリエーテル類（ポリマー類及びコポリマー類）；脂肪族及び芳香族ジオール類、脂肪族及び芳香族二塩基酸類ベースのポリエステル類（ポリマー類及びコポリマー類）；脂肪族及び芳香族ジイソシアネート類ならびに、脂肪族及び芳香族ジオール類ベースのポリウレタン類；

(a) 脂肪族及び芳香族ジアミン類、ならびに脂肪族及び芳香族二塩基酸類、(b) 脂肪族及び芳香族アミノ酸類ベースのポリアミド類（ポリマー類及びコポリマー類）；炭酸及び芳香族ジオール類ベースのポリカーボネ

ート類（ポリマー類及びコポリマー類）；四塩基酸類の二無水物及びジアミン類及び他のヘテロ鎖ポリマー類ベースのポリカーボイミド類（ポリマー類及びコポリマー類）；ビニルモノマー類、スチレン及びスチレンの誘導体ベースのビニルポリマー類及びコポリマー類；アクリルモノマー類ベースのアクリルポリマー類及びコポリマー類；スチレン、ビニル及びアクリルモノマー類ベースのコポリマー類；エチレン、プロピレン及び他のアルファオレフィンモノマー類ベースのポリオレフィンポリマー類及びコポリマー類；ジエン類、イソブチレン類等ベースのポリマー類及びコポリマー類；ならびにジエン類、スチレン、アクリル及びビニルモノマー類ベースのコポリマー類である。

【0110】水溶性ブレポリマー類ベースの熱硬化性樹脂には、ホルムアルデヒド、フェノール類（フェノール、クレゾール等）、ウレア、メラミン、メラミン及びフェノール、ウレア及びフェノールをベースとするブレポリマー類が包含される。トルエンジイソシアネート (TDI) ならびにモノマー性及びポリマー性ジフェニルメタンジイソシアネート類 (MDI) ベースのポリウレタン類；水酸基末端を有するポリエーテル類（ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレンオキシドとプロピレンオキシドのコポリマー類等）；アミノ末端を有するポリエーテル類、ポリアミン類（テトラメチレンジアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジアミン、メラミン、ジアミノベンゼン、トリアミノベンゼン等）；ポリアミドアミン類（例えば、水酸基末端を有するポリエステル類）；無水マレイン酸及び無水フマル酸ならびにマレイン酸及びフマル酸ベースの不飽和ポリエステル類；グリコール類（エチレングリコール、プロピレングリコール等）、ポリエチレングリコール類、ポリプロピレングリコール類、芳香性グリコール類及びポリグリコール類；ビニル、アリル及びアクリルモノマー類ベースの不飽和ポリエステル類；ビフェノールA (2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン) 及びエビクロロヒドリンベースのエポキシド類；モノエポキシ及びポリエポキシ化合物ならびに α 、 β 不飽和化合物（スチレン、ビニル、アリル、アクリルモノマー類）ベースのエポキシブレポリマー類；ポリアミド類（4-テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、メラミン、1,3-プロパンジアミン、ジアミノベンゼン、トリアミノベンゼン、3,3',4,4'-ビトリアミノベンゼン、3,3',4,4'-ビフェニルテトラミン等）。ポリエチレンイミン類；アミド類及びポリアミド類（二、三、及び四酸のアミド類）；ヒドロキシフェノール類（ピロガロール、没食子酸、テトラヒドロキシベンゾフェノン、テトラヒドロキノ、カテコール、フェノール等）；二、三、及び四酸の無水物類及びポリ無水物類；TDI及びMDIベースのポリイソシアヌレート類；ピロメリト酸二無水

物及び1,4-フェニルジアミンベースのポリイミド類；3,3',4,4'-ビフェニルテトラミン及びイソフタル酸ベースのポリベンジイミドゾール類；不飽和二塩基酸類及び無水物類（マレイン酸、フマル酸）及び芳香族ポリアミド類ベースのポリアミド；芳香族二塩基酸類または無水物類、グリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール及び長鎖不飽和脂肪カルボン酸類（後者は、ベジタブルオイル由来）ベースのアルキド樹脂類；ならびにアクリルモノマー類ベースのプレポリマー類（ヒドロキシまたはカルボキシ官能性）。

【0111】液体担体中に含まれる、またはマトリックスポリマー中に包含されて、粘稠な担体もしくは合成ポリマー物を形成する、インターカレーションされ、且つ／または剥離された層状物の量は、意図されるものの用途に依存して広範囲に変えることができる。インターカレーション物または剥離物が溶媒に添加されて、担体または担体に溶解したもしくは担体に分散させた有効成分（医薬など）を運搬するのに好適な、粘性を有する組成物が形成される場合には、比較的多量のインターカレーション物が用いられる。すなわち、組成物の総重量の約10から約30重量%のインターカレーション物を用いて、例えば5,000～5,000,000 cpsの極めて高い粘度を有する溶媒ゲルが形成される。しかしながら、例えば0.1～5重量%程度の比較的低濃度のインターカレーション物及び／またはその剥離物を用いても、組成物のpHを約0～6もしくは約10～14の範囲に調整し、且つ／または、例えば約25℃から約200℃、好ましくは約75℃から約100℃の範囲の、室温よりも高い温度に組成物を加熱することによって、極めて高い粘度を有するものとすることもできる。

【0112】インターカレーション物及び／またはその剥離物がマトリックスポリマーに添加されて、合成物がスタンピングされたポリマー性物質を形成するために使用される場合の適用時に、比較的大量の小板粒子（層状物中のインターカレントポリマー含量は変動しうるので、インターカレントポリマーを除いた量）すなわち、混合物の約15重量%から約30重量%程度の小板粒子が用いられる。マトリックスポリマー中2.5重量%を越える濃度の小板粒子添加によって、障壁としての特性及び耐熱性（負荷たわみ温度、DTUL）が、実質的に増強される。同様に、本発明のナノスケールの層状物を含めて約1.5%を超える濃度の小板粒子によって、実質的に強度が増大する。小板の負荷量は、約10%を下回ることが好ましい。合成物の約0.05重量%から約40重量%、好ましくは約0.5重量%から約20重量%、さらに好ましくは約1重量%から約10重量%の範囲内で小板粒子を負荷することによって、引張応力、寸法安定性、及び湿度に対する強度が有意に増強される。概して、マトリックスポリマーに導入される小板粒子の量は、混合物の約90重量%未満、好ましくは約0.01重量%から約80重量%、さら

に好ましくは約0.05重量%から約40重量%、そして最も好ましくは、マトリックスポリマーによっては約0.05重量%から約20重量%、または約0.05重量%から約10重量%である。

【0113】本発明の重要な特徴によれば、インターカレーションされたフィロシリケートが、例えば、10～90%、好ましくは20～80%のインターカレントポリマー、及び、10～90%、好ましくは20～80%のインターカレーションされたフィロシリケートといった濃縮状態で製造でき、これを溶媒またはマトリックスポリマーに分散し、前記溶媒または前記ポリマー溶融物への添加前または添加後に、所望の負荷量の小板に剥離を行なうことができる。インターカレーション物は剥離されて、有機溶媒または1以上の溶融処理可能な熱可塑性及び／または熱硬化性マトリックスオリゴマーまたはポリマー、もしくはそれらの混合物といったホスト材料中で分散される。

【0114】本発明の重要な特徴によれば、多岐にわたる局所活性化化合物を、本発明の安定な組成物に導入できる。このような局所活性を有する組成物には、皮膚または髪に接触して作用する化粧品用、工業用、医薬用の合成物で、皮膚もしくは頭髮に接触して作用するもの、または工業用グリース等の流動性を調整するために用いられるものなどが包含される。本発明の他の重要な特徴によれば、局所活性化化合物を本発明の組成物中に可溶化すること、または不溶性の微粒子物として組成物全体に均質に分散させることができる。いずれの場合でも、本発明の局所的に有効な組成物は、組成物の分離に対して耐性を有し、皮膚または頭髮などへの局所活性化化合物において効果的に適用することができる。安定性を高めるために必要であれば、Laughlinらの米国特許第3,929,678号（かかる特許の開示は本明細書に含まれるものとする）に開示されたような界面活性剤を、組成物中に含有させることができる。通常、本発明の局所的に有効な組成物は、局所活性化化合物が組成物中に可溶化されている場合には、実質的に相分離しないことが示されている。さらには、組成物中で局所活性化化合物が不溶性である場合、組成物は本質的に相分離しないことを示されている。

【0115】局所活性化化合物とは、化粧品として活性化化合物、医薬品として活性化化合物、または皮膚もしくは髪への適用に有用な種々の他の化合物でありうる。このような局所活性化化合物には、例えば制汗剤、ふけ防止剤、抗細菌性化合物、抗菌化合物、抗炎症化合物、局所麻酔剤、日焼け止め剤及び他の化粧品用、医薬品用の局所的に有効な化合物が包含される。

【0116】従って、本発明の重要な特徴によれば、安定で局所的に有効な組成物は、一般に知られている、微細化した固形収斂剤の塩、例えばアルミニウムクロロヒドレート、アルミニウムクロロヒドロキシ、ジルコニウムクロロヒドレート、及びアルミニウムクロロヒドレー

トとジルコニウムクロリドまたはジルコニウムヒドロキシクロリドとの複合体などの制汗剤化合物のいかなるものも包含することができる。一般的に、アルミニウムジルコニウムテトラクロロヒドロックスグリシンなどの制汗剤化合物の組成物中の量は、組成物の総重量に基づき、約0.01%から約50%、好ましくは約0.1%から約30%である。

【0117】他の局所活性化合物は、その化合物により意図される機能を成就するに足る量で、本発明の組成物中に含有させることができる。例えば、組成物の用途として日焼け止め剤が意図される場合、酸化亜鉛、二酸化チタンまたは類似の化合物を含有させることができる。同じように、抗菌化合物、抗細菌性化合物、抗炎症性化合物、局所麻酔剤、発疹、皮膚疾患または皮膚炎等の治療剤、ならびに抗掻痒または刺激低減用の化合物などの局所活性医薬を、本発明の組成物に含有させることができる。例えば、ベンゾカイン、塩酸ジクロニン及びアロエベラ等の表面麻酔剤；ブタンベンピクレート、塩酸リドカイン及びジロカイン（zylocaine）等の麻酔剤；ポビドンイオダイン、ポリミキシンb、硫酸バシトラシン、ネオマイシン亜鉛、ヒドロコチゾン硫酸、クロラムフェニコール、メチルベンゼトニウムクロリド、及びエリスロマイシン等の防腐剤；リンデン等の駆虫剤；クロロフォルリン銅複合体、アルミニウムクロリド、アルミニウムクロリドヘキサヒドレート及びメチルベンゼトニウムクロリド等の防臭剤；ベンゾイルパーオキシド、エリスロマイシン-ベンゾイルパーオキシド、クリンダマイシンホスフェートまたは5,7-ジクロロ-8-ヒドロキシキノリン等の瘡瘍緩解薬などの本質的にすべての皮膚病剤、アルクロメタゾンジプロピオネート及びベタメサゾンバレート等の抗炎症性剤、 α -アミノ-p-トルエンスルホンアミドモノアセテート等の火傷緩解用軟膏、モノベンゾン等の脱色素剤、活性ステロイド類アムシノニド、ジフロラゾンジアセテート及びヒドロコチゾン等の皮膚炎緩解剤、メチルベンゼトニウムクロリド等のおむつかぶれ緩解剤、鉱油、PEG-4ジラウレート、ラノリン油、石油及び鉱物油等の皮膚緩和薬（エモリエント）及び湿潤剤（モイスチャライザー）、ブトクアゾールニトレート、ハロプロジン及びクロトリマゾール等の殺菌剤、9-[(2-ヒドロキシエトキシ)メチル]グアニン等のヘルペス治療剤、アルクロメタゾンジプロピオネート、ベタメサゾンバレート、イソプロピルミリステート及びMSD等の掻痒症治療剤、アントラリン、メトキサレン及びコールタール等の乾癬、脂漏症治療剤及び疥癬撲滅剤、オクチルp-(ジメチルアミノ)ベンゾエート、オクチルメトキシシンナメート及びオキシベンゾン等の日焼け止め剤、2-(アセチロキシ)-9-フルオロ-1',2',3',4'-テトラヒドロ-11b-ヒドロキシプレグナ-1,4-ジエノ[16 α ,17-b]ナフタレン-3,20-ジオン及び21-クロロ-9-フルオロ-1',2',3',4'-テトラヒドロ-11b-ヒドロキシ

プレグナ-1,4-ジエノ[16 α ,17-b]ナフタレン-3,20-ジオン等のステロイド類が挙げられる。

【0118】局所投与が可能な他のいかなる医薬も、その意図される機能を果たすに充分な量で、本発明の組成物に含有せしめることができる。

【0119】本発明の方法において使用されるマトリックスポリマーとしては、唯一の必要要件として溶解処理が可能である限りにおいて、広範囲に種々のものが可能である。本発明の好ましい実施態様において、ポリマーは、少なくとも約10、好ましくは少なくとも30の反復するモノマー単位を包含するものである。使用条件下において、マトリックスポリマーが流動しうる混合物を形成するようなメルトインデックスのものであれば、反復するモノマー単位の上限の数は決定的なものではない。最も好ましくは、マトリックスポリマーには、少なくとも約10から少なくとも約100の反復するモノマー単位が包含される。本発明の最も好ましい実施態様においては、反復する単位の数、処理温度にて、マトリックスポリマーが10分当たり約0.01から約12グラムのメルトインデックスを有するような数である。

【0120】本発明の実施において、マトリックスポリマーとして用いるための熱可塑性樹脂及びゴムは、極めて広範囲なものから選択できる。単独で、または混合物として使用しうる、有用な熱可塑性樹脂の例は、ポリ（ビバロラクトン）、ポリ（カプロラクトン）等のときポリラクトン類；1,5-ナフタレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、2,4-トルレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ジフェニルジイソシアネート、4,4'-ジフェニルイソプロピリデンジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ジフェニルジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジフェニルジイソシアネート、ジアニシンジイソシアネート、トルインジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、4,4'-ジイソシアナートジフェニルメタン等のときジイソシアネート類と、水酸基末端を有する直線状長鎖ポリエステル類との反応由来のポリウレタン類；ポリ（テトラメチレンアジベート）、ポリ（エチレンアジベート）、ポリ（1,4-ブチレンアジベート）、ポリ（エチレンスクシネート）、ポリ（2,3-ブチレンスクシネート）、ポリエーテルジオール類等のとき、ジオール類ベースのポリエーテル類；ポリ〔メタビス（4-フェニル）カーボネート〕、ポリ〔1,1-エーテルビス（4-フェニル）カーボネート〕、ポリ〔ジフェニルメタンビス（4-フェニル）カーボネート〕、ポリ〔1,1-シクロヘキサビス（4-フェニル）カーボネート〕等のときポリカーボネート類；ポリスルホン類；ポリエーテル類；ポリケトン類；ポリ（4-アミノ酪酸）、ポリ（ヘキサメチレンアジバミド）、ポリ（6-ア

ミノヘキサ酸)、ポリ(m-キシレンアジバミド)、ポリ(p-キシレンセバカミド)、ポリ(2,2,2-トリメチルヘキサメチレンテレフタラミド)、ポリ(メタフェニレンイソフタラミド)(NOMEX)、ポリ(p-フェニレンテレフタラミド)(KEVLAR)等のごときポリアミド類;ポリ(エチレンアゼラート)、ポリ(エチレン-1,5-ナフタレート)、ポリ(1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート)、ポリ(エチレンオキシベンゾエート)(A-TELL)、ポリ(パラ-ヒドロキシベンゾエート)(EKONOL)、ポリ(1,4-シクロヘキシリデンジメチレンテレフタレート)(KODEL)(シス)、ポリ(1,4-シクロヘキシリデンジメチレンテレフタレート)(Kodel)(トランス)、ポリエチレンテレフタレート、ポリブレンテレフタレート等のごときポリエステル類;ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンオキシド)、ポリ(2,6-ジフェニル-1,4-フェニレンオキシド)等のごときポリ(アリーレンオキシド)類;ポリ(フェニレンスルフィド)等のごときポリ(アリーレンスルフィド)類;ポリエーテルイミド類;ポリビニルアセテート、ポリビニルアルコール、ポリビニルクロリドのごときビニルポリマー類及びビニルポリマー類のコポリマー類;ポリビニルブチラール、ポリビニリデンクロリド、エチレン-ビニルアセテートコポリマー類等;ポリエチルアクリレート、ポリ(n-ブチルアクリレート)、ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、ポリ(n-ブチルメタクリレート)、ポリ(n-プロピルメタクリレート)、ポリアクリルアミド、ポリアクリロニトリル、ポリアクリル酸、エチレン-アクリル酸コポリマー類、エチレン-ビニルアルコール、アクリロニトリルコポリマー類、メチルメタクリレート-スチレンコポリマー類、エチレン-エチルアクリレートコポリマー類、メタクリル化ブタジエン-スチレンコポリマー類等のポリアクリル類、ポリアクリレート及びそのコポリマー類;低密度ポリ(エチレン)、ポリ(プロピレン)、塩素化低密度ポリ(エチレン)、ポリ(4-メチル-1-ペンテン)、ポリ(エチレン)、ポリ(スチレン)等のポリオレフィン類;イオノマー類;ポリ(エピクロロヒドリン類);エチレングリコール、プロピレングリコール等のジオール類、及び/またはジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のポリジオール、及び/またはテトラエチレングリコールなどと、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等のポリイソシアネートとの重合産物のごときポリ(ウレタン);及び2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのナトリウム塩と4,4'-ジクロロジフェニルスルホンとの反応物のごときポリスルホン類;ポリ(フラン)等のフラン樹脂類;セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースプロピオ

ネート等のセルロースエーテルプラスチック類;ポリ(ジメチルシロキサン)、ポリ(ジメチルシロキサンコフェニルメチルシロキサン)等のシリコン類;タンパク質プラスチック類;ならびにこれらの2以上のものの混合物である。

【0121】本発明の実施において有用な、加硫可能且つ熱可塑性を有するゴムもまた、広範囲のものを利用できる。かかるゴムの例としては、臭化ブチルゴム、塩化ブチルゴム、ポリウレタンエラストマー類、フルオロエラストマー類、ポリエステルエラストマー類、ブタジエン/アクリロニトリルエラストマー類、シリコンエラストマー類、ポリ(ブタジエン)、ポリ(イソブタジエン)、エチレン-プロピレンコポリマー類、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー類、スルホン化エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー類、ポリ(クロロブレン)、ポリ(2,3-ジメチルブタジエン)、ポリ(ブタジエン-ペンタジエン)、クロロスルホン化ポリ(エチレン)類、ポリ(スルフィド)エラストマー類、ポリ(スチレン)、ポリ(ビニルトルエン)、ポリ(t-ブチルスチレン)、ポリエステル類等のガラス質のまたは結晶性のブロック製のブロックコポリマー類ならびにポリ(ブタジエン)、ポリ(イソブレン)、エチレン-プロピレンコポリマー類、プロピレンコポリマー類、エチレン-ブチレンコポリマー類、ポリエーテル等のごときエラストマーブロック類、例えば、KRATON(商標名)でShell Chemical Companyにより製造されている、ポリ(スチレン)-ポリ(ブタジエン)-ポリ(スチレン)ブロックコポリマーが挙げられる。

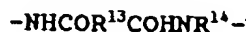
【0122】有用な熱硬化性樹脂には、例えばポリアミド類;ポリアルキルアミド類;ポリエステル類;ポリウレタン類;ポリカーボネート類;ポリエポキシド類;及びそれらの混合物が挙げられる。水溶性プレポリマーベースの熱硬化性樹脂には、ホルムアルデヒド、フェノール類(フェノール、クレゾール等)、ウレア、メラミン、メラミン及びフェノール、ウレア及びフェノールをベースとするプレポリマー類が包含される。トルエンジイソシアネート(TDI)ならびにモノマー性及びポリマー性ジフェニルメタンジイソシアネート類(MDI)ベースのポリウレタン類;水酸基末端を有するポリエーテル類(ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレンオキシドとプロピレンオキシドのコポリマー類等);アミノ末端を有するポリエーテル類、ポリアミン類(テトラメチレンジアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジアミン、メラミン、ジアミノベンゼン、トリアミノベンゼン等);ポリアミドアミン類(例えば、水酸基末端を有するポリエステル類);無水マレイン酸及び無水フマル酸ならびにマレイン酸及びフマル酸ベースの不飽和ポリエステル類;グリコール類(エチレングリコール、プロピレングリコール等)、ポリエチレングリコー

ル類、ポリプロピレングリコール類、芳香性グリコール類及びポリグリコール類；ビニル、アリル及びアクリルモノマー類ベースの不飽和ポリエステル類；ビフェノールA（2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン）及びエポクロロヒドリンベースのエポキシド類；モノエポキシ及びポリエポキシ化合物ならびに α 、 β 不飽和化合物（スチレン、ビニル、アリル、アクリルモノマー類）ベースのエポキシプレポリマー類；ポリアミド類（4-テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、メラミン、1,3-プロパンジアミン、ジアミノベンゼン、トリアミノベンゼン、3,3',4,4'-ビトリアミノベンゼン、3,3',4,4'-ビフェニルテトラミン等）。ポリエチレンイミン類；アミド類及びポリアミド類（二ー、三ー、及び四酸のアミド類）；ヒドロキシフェノール類（ピロガロール、没食子酸、テトラヒドロキシベンゾフェノン、テトラヒドロキノ、カテコール、フェノール等）；二ー、三ー、及び四酸の無水物類及びポリ無水物類；TDI及びMDIベースのポリイソシアヌレート類；ピロメリト酸二無水物及び1,4-フェニルジアミンベースのポリイミド類；3,3',4,4'-ビフェニルテトラミン及びイソフタル酸ベースのポリベンズイミドゾール類；不飽和二塩基酸類及び無水物類（マレイン酸、フマル酸）及び芳香族ポリアミド類ベースのポリアミド；芳香族二塩基酸類または無水物類、グリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール及び長鎖不飽和脂肪カルボン酸類（後者は、ベジタブルオイル由来）ベースのアルキド樹脂類；ならびにアクリルモノマー類ベースのプレポリマー類（ヒドロキシまたはカルボキシ官能性）。

【0123】最も好ましい熱可塑性ポリマー類は、ポリアミド類、ポリエステル類、ならびに α 、 β 不飽和モノマー類及びコポリマー類のポリマー類などの熱可塑性ポリマー類である。本発明の方法において使用しうるポリアミド類は、少なくとも2つの炭素原子によって互に隔てられるポリマー鎖の完全部分として、反復するカーボンアミド基が存在することにより特徴が示される合成直鎖状ポリカーボンアミド類である。このタイプのポリアミド類には、当該技術分野において一般にナイロンとして知られるポリマー類が含まれ、これは、一般式

【0124】

【化14】



【0125】（式中、 R^{13} は、少なくとも2、好ましくは約2から約11の炭素原子を有するアルキレン基、または、少なくとも約6、好ましくは約6から約17の炭素原子を有するアリーレンであり、 R^{14} は、 R^{13} 及びアリーレン基より選択される基を表す）で示される反復単位を有し、ジアミン及び二塩基酸より得られる。また、例えばテレフタル酸及びアジピン酸よりなる二塩基酸の混合物とヘキサメチレンジアミンとの濃縮によることき、

既知の方法で得られるコポリアミド類及びターポリアミド類もまた、好ましいポリアミド類に包含される。前記のポリアミド類は、当該技術分野においてよく知られており、例えば、30%のヘキサメチレンジアミンモニウムイソフタレート及び70%のヘキサメチレンジアミンモニウムアジベートのコポリアミド、ポリ（ヘキサメチレンアジバミド）（ナイロン6,6）、ポリ（ヘキサメチレンセバカミド）（ナイロン6,10）、ポリ（ヘキサメチレンイソフタラミド）、ポリ（ヘキサメチレンテレフタラミド）、ポリ（ヘプタメチレンビメラミド）（ナイロン7,7）、ポリ（オクタメチレンスベラミド）（ナイロン8,8）、ポリ（ノナメチレンアゼラミド）（ナイロン9,9）、ポリ（デカメチレンアゼラミド）（ナイロン10,9）、ポリ（デカメチレンセバカミド）（ナイロン10,10）、ポリ〔ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン-1,10-デカンカルボキサミド〕、ポリ（m-アジバミド）、ポリ（p-キシレンセバカミド）、ポリ（2,2,2-トリメチルヘキサメチレンテレフタラミド）、ポリ（ビペラジンセバカミド）、ポリ（p-フェニレンテレフタラミド）及びポリ（メタフェニレンイソフタラミド）等などである。

【0126】他の有用なポリアミド類は、アミノ酸及びその誘導体、例えばラクタム類の重合によって形成されるものである。これらの有用なポリアミド類の例は、ポリ(4-アミノ酪酸)（ナイロン4）、ポリ(6-アミノヘキサ酸)（ナイロン6）、ポリ(7-アミノヘプタン酸)（ナイロン7）、ポリ(8-アミノオクタン酸)（ナイロン8）、ポリ(9-アミノノナン酸)（ナイロン9）、ポリ(10-アミノデカン酸)（ナイロン10）、ポリ(11-アミノウンデカン酸)（ナイロン11）及びポリ(12-アミノドデカン酸)（ナイロン12）等である。

【0127】好ましいポリアミド類は、ポリ(カプロラクタム)、ポリ(12-アミノドデカン酸)及びポリ(ヘキサメチレンアジバミド)である。

【0128】ナノ合成物を形成するために剥離物との混合物において使用されうる他のマトリックスまたはホストポリマーは、直鎖状ポリエステル類である。ポリエステルのタイプは、本発明を左右するのではなく、特定の状況において使用するために選択される特定のポリエステル類は、最終的な形態に所望される物理的特性及び性質、すなわち、引張強さ、引張応力等に本質的に依存する。かくのごとく、物理的特性において広い多様性を有する直鎖状の熱可塑性ポリエステル類が多数存在することは、本発明のナノ合成物を製造するうえで、剥離された層状物小板との混合物での使用のために好適である。

【0129】本発明における使用のために特に選択されるポリエステルは、所望に応じて、ホモポリエステル、コポリエステル、またはその混合物でありうる。ポリエステルは、通常は、有機ジカルボン酸と有機性ジオール

との濃縮によって調製され、そして、インターカレーション物の剥離前または剥離後に層状物と接触する間にポリエステル の in situ 重合を行うために、その反応物をインターカレーション物、または剥離されたインターカレーション物に添加することができる。

【0130】本発明に用いるために好適なポリエステル類は、芳香族、環状脂肪族及び脂肪族ジオール類と、脂肪族、芳香族及び環状脂肪族ジカルボン酸類との濃縮により得られるもので、環状脂肪族、脂肪族または芳香族ポリエステル類でありうる。

【0131】本発明を実施するうえで利用できる、有用な環状脂肪族、脂肪族及び芳香族ポリエステルの例としては、ポリ(エチレンテレフタレート)、ポリ(シクロヘキシレンジメチレンテレフタレート)、ポリ(エチレンドデケート)、ポリ(ブチレンテレフタレート)、ポリ[エチレン(2,7-ナフタレート)]、ポリ(メタフェニレンイソフタレート)、ポリ(グリコール酸)、ポリ(エチレンスクシネート)、ポリ(エチレンアジベート)、ポリ(エチレンセバケート)、ポリ(デカメチレンアゼレート)、ポリ(デカメチレンアジベート)、ポリ(デカメチレンセバケート)、ポリ(ジメチルプロピオラクトン)、ポリ(パラ-ヒドロキシベンゾエート)(EKONOL)、ポリ(エチレンオキシベンゾエート)(Atell)、ポリ(エチレンイソフタレート)、ポリ(テトラメチレンテレフタレート)、ポリ(ヘキサメチレンテレフタレート)、ポリ(デカメチレンテレフタレート)、ポリ(1,4-シクロヘキサレンジメチレンテレフタレート)(トランス)、ポリ(エチレン-1,5-ナフタレート)、ポリ(エチレン-2,6-ナフタレート)、ポリ(1,4-シクロヘキシリレンジメチレンテレフタレート)(KODEL)(シス)、及びポリ(1,4-シクロヘキシリレンジメチレンテレフタレート)(KODEL)(トランス)などが挙げられる。

【0132】ジオールと芳香族ジカルボン酸の濃縮により調製されるポリエステル化合物は、本発明において特に好適である。かかる有用性をもつ芳香族カルボン酸の例としては、テレフタル酸、イソフタル酸及び α -フタル酸、1,3-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸、1,1,3-トリメチル-5-カルボキシ-3-(p -カルボキシフェニル)-ニイタン、ジフェニルエーテル4,4'-ジカルボン酸及びビス- p -(カルボキシフェニル)メタン等が挙げられる。前記の芳香族ジカルボン酸のうち、ベンゼン環を有するもの(テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸など)が、本発明を実施するうえでの使用に好ましいものである。これらの好ましい酸前物質(acid precursor)のうち、テレフタル酸が特に好ましい酸前物質である。

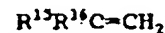
【0133】本発明の最も好ましい実施態様では、ポリ

(エチレンテレフタレート)、ポリ(ブチレンテレフタレート)、ポリ(1,4-シクロヘキサレンジメチレンテレフタレート)、ポリビニルアミン、及びそれらの混合物からなる群より選択されるポリマーにインターカレーション物が組入れられる。選択可能なこれらのポリエステルのうち、ポリ(エチレンテレフタレート)及びポリ(ブチレンテレフタレート)が最も好ましい。

【0134】本発明のナノ合成物を形成用の、さらに別の有用な熱可塑性ホモポリマー類及びコポリマーマトリックスポリマー類には、 α 、 β 不飽和モノマー類、または以下の式

【0135】

【化15】



【0136】(式中、 R^{13} 及び R^{14} は、同じかまたは互いに異っており、シアノ、フェニル、カルボキシ、アルキルエステル、ハロ、アルキルまたは1以上の塩素もしくはフッ素で置換されたアルキル、または水素原子を表す)で示されるモノマーの重合により形成されるポリマー類が挙げられる。このような好ましいホモポリマー類及びコポリマー類の例は、エチレン、プロピレン、ビニルアルコール、アクリロニトリル、ビニリデンクロリド、アクリル酸のエステル類、メタクリル酸のエステル類、クロロトリフルオロエチレン及びビニルクロリド等のホモポリマー類及びコポリマー類である。好ましいものは、ポリ(プロピレン)、プロピレンコポリマー類、ポリ(エチレン)、及びエチレンコポリマー類である。より好ましいものは、ポリ(エチレン)及びポリ(プロピレン)である。

【0137】本発明の好ましい実施態様において、ナノ合成物を製造するうえで選択可能なマトリックスポリマー類は、オレフィン類のポリマー類及びコポリマー類、ポリエステル類、ポリアミド類、ポリビニルイミン類、ならびにポリエステル類を含有するそれらの混合物である。本発明の特に好ましい実施態様において、エチレンのポリマー類及びコポリマー類、ポリアミド類(好ましくは、ナイロン6及びナイロン66、さらに好ましくはナイロン6)、ならびにそれらの混合物が用いられる。

【0138】本発明の混合物には、種々の任意に配合可能な成分、ポリマーに一般的に使用される添加物を含有させることができる。このような任意成分には、凝集剤(nucleating agent)、フィラー、可塑剤、衝撃修飾剤、鎖伸張剤、可塑剤、着色剤、鑄型脱離潤滑剤、静電気防止剤、色素、火災抑制剤などが包含される。これらの任意成分、及びその適切な添加量は、当該技術分野においてよく知られている。

【0139】インターカレーションされた層状物の剥離により、該層状物の少なくとも約90重量%が離層されるとよく、しかして実質的に均質に小板粒子が分散したポリマーマトリックスを含んでなる組成物が提供される。

このように比較的充分な剥離を行うために、インターカレーション物によっては、1秒当たり約10を上回る剪断速度を必要とする。他のインターカレーション物は、自然にもしくはインターカレントポリマーの溶融温度まで加熱することにより、または、加熱もしくは非加熱下で例えば0.5から60気圧の圧力をかけることによって剥離する。剪断速度の上限は、物理的にポリマーを分解させるほどまで高くなければ、特問題にならない。本発明の特に好ましい実施態様において、剥離のために剪断が使用される場合、剪断速度は、1秒当たり約10から約20,000であり、より好ましい実施態様においては、剪断速度は、1秒当たり約100から約10,000である。

【0140】剥離のために剪断が採用される場合、流動しうる混合物またはポリマー溶融物に対して剪断を付すために用いられうるいかなる方法でも使用可能である。剪断作用は、例えば機械的手段、温度ショック、圧力の変化または超音波など、当該技術分野において知られる適切な種々の方法によって供給することができる。特に有用な方法において、流動しうるポリマー混合液は機械的方法によって剪断される。かかる機械的方法において、スタラー、Banbury (商標) タイプのミキサー、Bra

bender (商標) タイプのミキサー、長時間用のミキサー、及び押出機などの機械的手段を用いることにより、溶融物の一部が、混合物の他の部分を追い越すように流動せしめられる。他の方法では、混合物の温度を交互に上昇または降下させて温度による膨張を惹起し、剪断を生じさせる内的応力をかけることによって剪断を成し遂げる、温度ショックが用いられる。さらに別の方法では、圧力変更法で急激に圧力を変えることにより剪断がなされたり、または、混合物の一部を振動させ、もしくは異なる相において加振させる、キャビテーションまたは共鳴振動における超音波技術により、剪断が成し遂げられる。流動可能なポリマー混合物及びポリマー溶融物を剪断するこれらの方法は、単に有用な方法の代表例を示したに過ぎず、流動可能なポリマー混合物及びポリマー溶融物を剪断するための当該技術分野において知られたいかなる方法であっても採用することができる。

【0141】機械的剪断方法は、前記のように押出、射出成形機、Banbury (商標) タイプのミキサー、Brabender (商標) タイプのミキサー等を使用する方法も可能である。押出機(単軸または二軸)の一方の端にポリマー溶融物を導入し、もう一方の端で剪断されたポリマーを受け

ることにによってでも、剪断を成し遂げることができる。ポリマー溶融物の温度、押出機の長さ、押出機内での溶融物の滞留時間及び押出機のデザイン(単軸、二軸、単位長当たりのフライト数、チャンネルの深さ、フライトクリアランス、混合領域等)などが、付される剪断力の強さを制御する変動可能な因子である。

【0142】剥離は全体にわたって、層状物の少なくとも約80重量%、好ましくは少なくとも約85重量%、さら

に好ましくは少なくとも約90重量%、そして最も好ましくは、少なくとも約95重量%が離層され、小板粒子が実質的に均質にポリマーマトリックスに分散するように充分になされるべきである。この方法によって形成されると、マトリックスポリマー中に分散される小板粒子が有する個々の層の厚さは、約10層を下回る、好ましくは約5層を下回る、より好ましくは約3層を下回る、そしてさらに好ましくは1または2層分の厚さである。本発明の好ましい実施態様においてすべての層間空間のインターカレーション及び離層が完遂され、しかして、すべての、または実質的にすべての個々の層が互いに離層し、分離した小板粒子が形成される。ある層の間でインターカレーションが不十分にしかなされない場合、ポリマー溶融物中でそれらの層は離層せず、共平面凝集物の形態にて層を含む小板粒子を形成するであろう。

【0143】本発明において形成されたインターカレーション物由来の、小板粒子を、マトリックスポリマーにナノスケールの微粒子で分散させて添加する効果として典型的なものは、引張応力及び極限引張強さの増大、もしくは極限衝撃耐性またはガラス遷移温度(T_g)の増大である。

【0144】本発明により製造されたインターカレーション物の剥離物から得られた小板を所望の負荷量含有する、熱可塑性または熱硬化性ポリマーを含んでなる成形物の組成物は、多様な特性を備えたシート及びパネルの製造において、顕著に好適である。このようなシート及びパネルは、有用な物品を形成する真空処理または加熱圧縮などによる旧来

の方法により表面を改善または仕上げることは、例えば、食品包装用に使用されるフィルム等の製造のために特に有用である。このようなフィルムは、従来のフィルム押出技術を用いて製造することができる。フィルムの厚さは、好ましくは約10〜約100 μm、さらに好ましくは約20〜約100 μm、最も好ましくは約25〜約75 μmである。

【0145】ナノ合成物を形成する、均質に分布した小板粒子及びマトリックスポリマーは、好適なフィルム形成法によって、フィルムに形成される。典型的には、組成物は溶融されて、フィルム形成ダイに押込まれる。ナ

ノ合成物のフィルムは、小板にさらに方向性を生じさせる工程に付して、小板全体の主平面が、フィルム全体の主平面に実質的に平行となるようにしてもよい。これは、二軸方向にフィルムを引伸ばす方法により行われる。例えば、フィルムがダイから押出される際に、フィルムを牽引するテンションローラによって軸方向または機械方向にフィルムが引伸ばされる。同時に、フィルムの両端を掴んで引き離す方向に牽引することによって、フィルムが横方向に引伸ばされる。別の方法では、チューブラフィルムダイを用いてフィルムを横方向に引伸ばし、且つ、チューブラフィルムダイから通過して出る際にフィルムがブローイングされる。本発明に基づいて得られるフィルムは引張応力の増大、湿潤強さの増大、寸法安定性の増大、水分の吸着性の低下、酸素等のガスならびに水、アルコール及び他の溶媒等の液体の透過性の減少などといった利点の少なくとも1つを呈しうるものである。

【0147】以下、実施例によりさらに本発明を詳細に説明するが、本発明はもとよりこれら実施例に限定されるものではない。

【0148】

【実施例】

（実施例1）：粘土-PVP複合体（インターカレーション物）の調製

粘土-PVP複合体を調製するための材料に、粘土としてナトリウムモンモリロナイト、PVPとして、分子量が10,000及び40,000のPVPを準備した。粘土（ナトリウムモンモリロナイト）-PVP複合体（インターカレーション物）の調製には、ポリマーインターカレーションのために3つの異なる方法を採用した。

【0149】1. 2%のPVP水溶液と2%の粘土/水分散液を、粘土の乾燥重量に基づき少なくとも約16%の濃度のポリマーを供給するに足る割合で混合した。

【0150】2. 乾燥した粘土粉体（約8重量%の水分含量）を、粘土の乾燥重量に基づき少なくとも約16%の濃度のポリマーを供給するに足る割合で2%のPVP水

溶液に徐々に添加した。

【0151】3. 乾燥PVPを乾燥粘土と混合し、粘土の乾燥重量に基づき35~38%の水を用いて水和し、次いで押出した。

【0152】上記1及び2の混合液は、室温にて4時間攪拌した。

【0153】粘土:PVPの重量比は、80:20から20:80まで変化させた。

【0154】これらの実験により、すべての調製法で粘土-PVP複合体（インターカレーション物）が得られることが示される。インターカレーションの結果は、調製法（前記1、2もしくは3）またはインターカレントポリマー（PVP）の分子量に依存するものでないが、粘土小板間に収着されるPVPの量に依存している。表1に、粘土とPVPを異なる割合で用いた場合の粘土-PVP複合体についての、X線回折によって得られる結果を示す。図1に、これらのデータをプロットしたグラフを示す。図中、スメクタイト粘土の乾燥重量に基づき、収着したPVPの百分率に対しての、スメクタイト粘土小板間のd(001)（黒塗り四角）及びd(002)（白抜き円）間隔がÅ単位で示されている。表1及び図1より、ポリマーがモンモリロナイト粘土の隣接する小板間の層間空間内に収着されるにつれてのインターカレーションによる段階的な特徴が認められる。20~30%のPVPを隣接する小板間の空間に収着させることで、d(001)値が、PVPを用いない場合の12Åから24~25Åにまで増大している。次に、収着されるPVPの量が40~60%に高められると、30~32Åの間隔になる。さらに、収着されるPVPの量を70~80%に高めると、d(001)値は、40~42Åに増大している。得られたすべての複合体のX線パターンで、d(001)反射と共にd(002)反射が認められる（表1及び図1）。これは、粘土-PVP複合体構造の規則性を示唆するものである。

【0155】

【表1】

45

46

	PVP (%)	d(001) (Å)	d(002) (Å)
1	0.0	12.4	6.2
2	20.0	24.0	11.4
3	30.0	25.0	12.0
4	40.0	30.0	15.2
5	45.0	31.0	15.2
6	50.0	30.0	15.5
7	55.0	32.0	16.5
8	60.0	34.0	17.0
9	70.0	40.0	21.0
10	80.0	42.0	21.0

* 粘土の乾燥重量に基づく重量%

【0156】(実施例2): 粘土-PVA複合体(インターカレーション物)の調製

粘土-PVA複合体を調製するための材料に、粘土としてナトリウムモンモリロナイト、PVAとして、分子量が5,000及び8,000で、加水分解の程度が75~99%のPVAを準備した。粘土(ナトリウムモンモリロナイト)-PVA複合体(インターカレーション物)を調製のに、ポリマーインターカレーションのための3つの異なる方法を採用した。

【0157】1. 2%のPVA水溶液と2%の粘土/水分散液を、粘土の乾燥重量に基づき少なくとも約16%の濃度のポリマーを供給するに足る割合で混合した。

【0158】2. 乾燥した粘土粉体を、粘土の乾燥重量に基づき少なくとも約16%の濃度のポリマーを供給するに足る割合で、2%のPVA水溶液に徐々に添加した。

【0159】3. 乾燥粘土を、水分含量20~80%にまでPVA水溶液で湿潤化し、次いで押出した。

【0160】上記1及び2の混合液は、室温にて4時間攪拌した。

【0161】粘土:PVAの重量比は、80:20から20:80まで変化させた。

【0162】剥離物のいくつかを、X線回折によって調べた。これらの実験により、すべての調製法で粘土-P

VA複合体(インターカレーション物)が得られることが示される。インターカレーションの結果は、調製法

(前記1、2もしくは3)またはインターカレントポリマー(PVA)の分子量または加水分解の程度に依存するものでないが、粘土小板間に収着されるPVAの量に依存している。表2に、粘土とPVAの成分をを異なる割合で用いた場合の、粘土-PVA複合体についてのX線回折により得られる結果を示す。図2に、これらのデータをプロットしたグラフを示す。図中、スメクタイト粘土の乾燥重量に基づき、収着したPVAの百分率に対しての、スメクタイト粘土小板間のd(001)間隔がÅ単位で示されている。表2及び図2より、20~30%のPVAを隣接する小板間の空間に収着させることで、d(001)値が、PVAを用いない場合の12Åから22~25Åにまで増大する、インターカレーションによる段階的な特徴が明らかに示される。次の段階では、収着されるPVAの量が35~50%に高められると、30~33Åの間隔になっている。さらに、収着されるPVAの量を60~80%に高めると、d(001)値は40~45Åに増大している。

【0163】試料を120°Cにて4時間加熱しても、d(001)値は有意に変化しなかった(表2及び図2参照)。

【0164】

【表2】

	PVA (%)	d(001) (Å)	d(001)、120℃ (Å)
1	0.0	12.4	
2	20.0	23.0	22.0
3	30.0	25.0	24.0
4	35.0	32.0	32.0
5	40.0	31.0	30.0
6	45.0	33.0	32.0
7	50.0	32.0	32.0
8	60.0	42.0	42.0
9	70.0	44.0	42.0
10	80.0	45.0	44.0

* 粘土の乾燥重量に基づく重量%

【0165】図3から図5は、ナトリウムベントナイト粘土に異なる水溶性ポリマーを用いた混合物のX線回折パターンを示すグラフである。

【0166】図3及び4のパターンは、20重量%のポリビニルピロリドン（図3は平均分子量10,000、図4は平均分子量40,000のポリビニルピロリドン）と80重量%のナトリウムベントナイト粘土を用いてインターカレーションした粘土による結果を示すものである。それぞれ、ポリビニルピロリドンの2%溶液とナトリウムベントナイトの2%分散液とを1:4の割合にて混合することにより、混合物を形成した。図3及び4の双方にて示されるように、約12.4Åのス멕タイト由来のd(001)ピークが認められないので、ポリビニルピロリドンと粘土が複合体となっていることが示唆される。

【0167】図5に、20重量%ポリビニルアルコール（平均分子量15,000）及び80重量%ナトリウムベントナイトを、図3及び4と同様に、同様の割合で混合した場合の結果を示す。前記と同様に、ポリビニルアルコールと粘土が複合体を形成している結果が示唆される。

【0168】図6（b）及び7（b）に、クリストバライト（cristobalite）の不純物を含有する、およそ100%のナトリウムベントナイト粘土（モンモリロナイト、約10重量%の水を含有）のX線回折パターンを示すが、約12.4Åに剥離していない（層状の）ナトリウムベントナイト粘土のd(001)ピークが認められる。

【0169】図6（a）には、20重量%のポリビニルピロリドン（分子量10,000）及び80重量%のナトリウムベントナイト粘土（約4.05Åのd-間隔を有する、クリストバライトの不純物を含有する粘土）と、粘土の乾燥重量に基づき35%の水と混合したものの押出により得られた、PVP:粘土複合体のX線回折パターンが示され

る。図6より明らかなように、（a）のパターンには前記（b）に示される約12.4Åのス멕タイト由来のd(001)ピークが認められないので、PVPと粘土は複合していることが示唆される。約24ÅにPVP:粘土複合体のd(001)ピーク及び約12ÅにPVP:粘土複合体のd(002)ピークをもって基底間隔が示され、PVP:粘土の割合を1:4として得られたこのインターカレーションによる合成物が、ほとんど規則的な構造を有していると考えられる。

【0170】図7（a）には、50重量%のポリビニルピロリドン（分子量10,000）及び50重量%のナトリウムベントナイト粘土（約4.05Åのd-間隔を有する、クリストバライトの不純物を含有する粘土）と、粘土の乾燥重量に基づき35%の水と混合したものの押出により得られた、PVP:粘土複合体のX線回折パターンが示され、

（b）には、前記の通りナトリウムベントナイト粘土（モンモリロナイト）のX線回折パターンが示される。

図7より明らかなように、（a）のパターンには約12.4Åのス멕タイト由来のd(001)ピークが認められないので、PVPと粘土は複合していることが示唆される。約32ÅにPVP:粘土複合体のd(001)ピーク及び約16ÅにPVP:粘土複合体のd(002)ピークをもって基底間隔が示され、PVP:粘土の割合を1:1として得られた、このインターカレーションによる合成物が、ほとんど規則的な構造を有していると考えられる。

【0171】粉体のナトリウムベントナイト粘土（約10重量%の水を含有）と粉体のポリビニルピロリドンポリマーの機械的混合物を水（約75重量%）と混合すると、ポリマーはベントナイト粘土小板の間にインターカレーションされ、発熱反応が起こるので、これは、インターカレーションされた粘土の剥離のために充分な程度ま

で、粘土小板の内側表面に対してポリマーが結合していることに起因するものであると理論付けられる。

【0172】また、粘土の乾燥重量に基づいて、少なくとも約4重量%、好ましくは約10%から約15重量%の量の水がベントナイト粘土に含有されなければ剥離が起こらなかったことに、注意すべきである。水は、供給状態で粘土中に含まれていることもあるが、不足の場合には、ポリマーに接触させる前または接触中に添加してもよい。

【0173】層間空間の中にポリマーが充分に移動するように、そして好ましくは剥離がなされるように、例えば粘土の乾燥重量に基づき約20%から約80%といった、充分な量の水を用いてインターカレーションを成し遂げたり、もしくは、ポリマーのインターカレーションのために少なくとも約5重量%の水を含む粘土を用いて少なくともインターカレントポリマーの熔融温度にまで混合物を加熱することによって、剪断を行わずに剥離が生じる、すなわち、層状ベントナイトの小板間にポリマーが充分にインターカレーションした後、層状粘土が自然に剥離することも注意されるべきである。

【0174】図8に示す、80%のPVPと20%の粘土の割合で得られた複合体の部分的なX線回折パターンより、PVP：粘土の割合を4：1とすると、インターカレーションされた合成物の規則性が示されるd(001)間隔が約41Åに広げられている。

【0175】(実施例3)図9(a)に示すX線回折パターンは、80重量%のポリアミド及び20重量%のナトリウムベントナイト粘土の機械的混合物についてのものであり、図9(b)は、クリストバライトの不純物を含有する、およそ100%ナトリウムベントナイト粘土についてのX線回折パターンを示す。混合物が乾燥しており(粘土は、約8重量%の水を含有)、ポリアミドは熔融していなかったため、粘土小板間にポリアミドはインターカレーションされなかった。図9に示すように、いずれの回折パターンとも、剥離していないスメクタイト粘土に特徴的な12.45Åのd(001)及び4.48Åのd(020)ピークならびにクリストバライトの不純物に特徴的な4.05Åのピークを示した。

【0176】図10(a)に、80%ポリアミドと20%ナトリウムベントナイトとの機械的混合物(図9(a)参照)をより迅速にインターカレーションするために、ポリアミドの熔融温度、好ましくはポリマー熔融温度を少なくとも約40~50°C上回る温度まで、約230°Cに加熱した場合のX線回折パターンを示す。混合物の熔融は、酸化を防止するためにN₂で遮蔽して、機械的混合物を熔融温度にまで加熱して行った。ポリアミドが粘土小板間にインターカレーションされ、そして小板が剥離されたために、整列したスメクタイト小板に特徴的なd(001)の規則性が消失したので、(a)においてスメクタイト由来の12.45Åのd(001)ピークは存在しなかった。単一の

スメクタイト小板に特徴的な約4.48Åのd(020)ピーク、及び約4.08Åに、クリストバライトの不純物に特徴的なピークが示されている。図10(b)には、クリストバライトの不純物を含有する、およそ100%ナトリウムベントナイト粘土についてのX線回折パターンを比較のために示す。インターカレーション及び剥離を成し遂げるためには、このように混合後に加熱する方法に代わって、混合物の総重量に基づき少なくとも約10重量%、好ましくは約20~50重量%の水または有機溶媒と共に、前記機械的混合物を混合して押出す方法も採用できる。

【0177】(実施例4)図11(a)は、ジメチルテレフタレート(DMTPH)70重量%及び乾燥したナトリウムベントナイト粘土(水分含量約8%)30重量%の機械的な混合物についてのX線回折パターンを示すグラフである。スメクタイト由来の12.4Åのd(001)ピークが認められるが、図9と異なるスケールにて表しているためにあまり高いピークではない。(b)には、100%ジメチルテレフタレートのX線回折パターンが示される。

【0178】図12(a)に、前記(図11(a))の機械的な混合物をジメチルテレフタレートの熔融温度を上回る約230°Cの温度にまで加熱した場合のX線回折パターンを示す。図11(a)に示されるスメクタイト粘土に特徴的な12.4Åのd(001)ピークが、加熱を行った溶融物については消失(図12(a))しており、ポリマーで粘土がインターカレーションされて剥離がなされたことが示されている。さらには、約12.5ÅにDMTPH：ナトリウムモンモリロナイト粘土複合体(インターカレーション物)のピークが示されている。

【0179】(実施例5)図13(a)に、ポリエチレンテレフタレート(PET)90重量%とナトリウムベントナイト粘土(約8重量%の含水量)10重量%の溶融物から得られたX線回折パターンを示す。(b)は、クリストバライトの不純物を含有する、およそ100%のナトリウムベントナイトのX線回折パターンを示し、約12.4(12.37)Åにスメクタイトに特徴的なd(001)ピーク及び約4.47Åに特徴的なd(002)ピークが認められる。

(a)に示されるごとく、PETの熔融温度まで加熱すると、PETが粘土小板の間にインターカレーションされ、小板が剥離するので、スメクタイト由来の約12.4Åのd(001)ピークは消失している。

【0180】(実施例6)図14(b)は、ヒドロキシエチルテレフタレート(HETPh)60重量%とナトリウムモンモリロナイト粘土(約8重量%の含水量)40重量%の、250°Cでの溶融物(複合体)についてのX線回折パターンを示すグラフであり、(a)のパターンは、100% HETPhのX線回折を示す。(b)に示されるように、溶融混合物ではスメクタイト粘土に特徴的な約12.4Åのd(001)ピークが認められず、また4.48Åの特徴的なd(020)ピークが認められることから、HETPhで粘土がインターカレーションされ、小板の剥離がな

れたことが明らかである。

【0181】(実施例7)図15(b)は、ヒドロキシブチルテレフタレート(HBTPh)70重量%とナトリウムモンモリロナイト粘土(約8重量%の含水量)30重量%の、250°Cでの溶融物(複合体)についてのX線回折パターンを示すグラフであり、(a)は、100% HBTPhのX線回折パターンを示す。(b)において、溶融混合物ではスメクタイト粘土に特徴的な約12.4Åのd(001)ピークが認められないので、HBTPhで粘土がインターカレーションされ、次いで小板の剥離がなされたことが明らかである。

【0182】(実施例8)図16に、50重量%のポリカーボネート及び50重量%のナトリウムベントナイト(約8重量%の含水量)の混合物の、280°Cでの溶融物についてのX線回折パターンを示す。この溶融混合物では、約12.4Åのスメクタイト粘土に特徴的なd(001)ピークが消失しており、粘土がポリカーボネートでインターカレーションされ、小板の剥離がなされたことが示されている。

【0183】図9から16に示されるように、反応(インターカレーション及び/または剥離)を促進するために、ポリマー溶融温度まで、好ましくはポリマー溶融温度を40~50°C上回る温度で機械的混合物を加熱すると、ベントナイト粘土小板の間に、ポリマー溶融物がインターカレーションされていた。また、ベントナイト粘土が粘土の乾燥重量に基づき少なくとも約5重量%、好ましくは約10%から約15%の量の水を含んでいなければ、剥離が起こらなかったことに、注意すべきである。水は、供給状態で粘土中に含まれていることもあるが、不足の場合には、ポリマーに接触させる前または接触中に添加することができ。

【0184】(実施例9)ナトリウムベントナイト粘土とPVPとの複合体10重量%、水6重量%、及びグリセロール84重量%を含む組成物について、軸速度(r.p.m.)に対する、24°Cにおける粘度を測定した。その結果を図17及び18に示す。図18は、図17のグラフの縦軸のスケールを大きくしたものである。この結果より、剪断力を増加及び減少した場合の揺変性(チキソトロピー)と、ナトリウムベントナイト粘土:PVP複合体の形成におけるインターカレーションの温度を高めることと、粘度が増大することが示される。特に、24°Cに冷却して増粘する前に組成物ゲルの温度を145°Cに高めた場合の粘度の増大が極めて大きいことが示される(図18)。

【0185】(実施例10)ナトリウムベントナイト粘土とPVPとの複合体(いずれも粘土:PVPの重量比=4:1)5重量%または10重量%と、水とグリセロールの混合液(水とグリセロールを合わせて100%とし、種々に配合率を変えた液)とを含む組成物の、24°Cにおける粘度を測定した。結果を図19に示す。図19より、

水の含量を0% (すなわち100%グリセロール) から約7.5%に増加させると、組成物の粘度が約50,000 cpsから約3,000,000 cpsに増加し、水の含量が約7.5%を越えると粘度が低下することが示される。

【0186】(実施例11)ナトリウムベントナイト粘土とPVPとの複合体(粘土:PVPの重量比=4:1)5重量%、水0~6重量%、及びエチレングリコール89~95重量%を含む組成物の、24°Cにおける粘度を測定した。図20にその結果を示す。剪断力(rpmで示される)を増大または減少させた場合の揺変性と、水の含量を0%から2%、4%そして6%と増加させるにつれて粘度が増大することが明らかである。

【0187】(実施例12)実施例11と同様の実験において、24°Cに冷却して粘度を測定する前に組成物を85°Cに加熱した。その結果を示す図21のグラフは、図20とスケールが異なっており、剪断力を増大または減少させた場合の揺変性と、水の含量を増加させるにつれて粘度が増大すること、ならびに粘度測定前に組成物ゲルの温度を85°Cに高めることで、粘度が実質的に増大することが示される。

【0188】(実施例13)ナトリウムベントナイト粘土とPVPとの複合体(粘土:PVPの重量比=4:1)10重量%と、水及びエタノールの混合液(水とエタノールを合わせて100%とし、水を約8~28%、エタノールを約72~92%に変動させた液)とを含む組成物の、24°Cにおける粘度を測定した。結果を図22に示す。水の添加量が約8重量%から約20重量%の間では組成物の粘度が増大し、20重量%を越えると粘度は減少することが図22より明らかである。

【0189】(実施例14)ナトリウムベントナイト粘土とPVPとの複合体(粘土:PVPの重量比=4:1)の負荷量を約1.25重量%から約10重量%において変化させ、各複合体量にて水とプロピレングリコールの配合率(水とプロピレングリコールを加えて100%とした)を変えて、24°Cにおける組成物の粘度を測定した。結果を図23に示す。水の配合率、及び粘土とPVP複合体の負荷量を種々に変化させると、粘度が変化することが示される。

【0190】(実施例15)水とプロピレングリコールの配合率を変化(水を4~24%、水とプロピレングリコールを加えて100%とした)させた場合の、ナトリウムベントナイト粘土とPVPとの複合体(粘土:PVPの重量比=4:1)の負荷量(約1.25重量%から約10重量%)と、24°Cにおける組成物の粘度の相関を調べた。結果を図24に示す。水の配合率及び粘土:PVP複合体の負荷量を種々に変化させると、粘度が変化することが示される。

(実施例16)水とグリセロールの配合率を変化(水とグリセロールを加えて100%とし、水を0~16重量%、グリセロールを84~100重量%に変動)させて、ナトリウ

ムベントナイト粘土：PVP（粘土：PVPの重量比＝4：1）の複合体を、5重量%または10重量%負荷した場合の、24℃における組成物の各粘度を測定した。結果は図25に示す通りである。

【0191】以上の記載に鑑みて、本発明に種々変更を施したり、代替となる態様を想起することは、当業者であれば容易になしうると考えられる。従って、これらの記載は、単なる例示にすぎないと解釈されるべきであり、本発明を実施するうえでの最も好ましい態様を教示する目的でなされたものである。本発明の詳細は、本発明の特徴を逸脱しない限りにおいて実質的に変更可能であり、本発明の特許請求の範囲にあるすべての変更の本発明の範疇にあることを意図するものである。

【0192】

【発明の効果】本発明によって、有機溶媒またはマトリックスポリマーなどのホスト材料と、剥離されたインターカレーション物とを併合することにより、ナノ合成物が提供される。かかるインターカレーション物は、フィロシリケートをポリマーに接触させて、フィロシリケートの隣接する小板間にポリマーを吸着またはインターカレーションさせることによって形成されるものであり、隣接するフィロシリケート小板の間に十分にポリマーが吸着されて、隣接する小板間の間隔が、水分を除去後に測定した場合に、100Åを上限として、少なくとも約5Å、好ましくは少なくとも約10Å、さらに好ましくは約30～40Åの範囲に広げられている。従って、例えば有機溶媒またはポリマー溶融物と混合した場合にインターカレーション物が容易に剥離されえ、薬品等のための担体材料として有用なマトリックスポリマー／小板（インターカレーション物から剥離した小板）合成物（ナノ合成物）が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】種々の重量比のPVP：スメクタイト粘土複合体（インターカレーション物）についての層間間隔を示すグラフである。

【図2】種々の重量比のPVA：スメクタイト粘土複合体（インターカレーション物）についての層間間隔を示すグラフである。

【図3】PVP（平均分子量10,000）：ナトリウムモンモリロナイト粘土の複合体（重量比＝20：80）についてのX線回折パターンを示すグラフである。

【図4】PVP（平均分子量40,000）：ナトリウムモンモリロナイト粘土の複合体（重量比＝20：80）についてのX線回折パターンを示すグラフである。

【図5】PVA（平均分子量15,000）：ナトリウムモンモリロナイト粘土の複合体（重量比＝20：80）についてのX線回折パターンを示すグラフである。

【図6】（a）は、PVP：ナトリウムモンモリロナイト粘土の複合体（重量比＝20：80）についてのX線回折パターンを示すグラフであり、（b）はおよそ100%の

ナトリウムモンモリロナイト粘土のX線回折パターンを示すグラフである。

【図7】（a）は、PVP：ナトリウムモンモリロナイト粘土の複合体（重量比＝50：50）についてのX線回折パターンを示すグラフであり、（b）はおよそ100%のナトリウムモンモリロナイト粘土のX線回折パターンを示すグラフである。

【図8】PVP：ナトリウムモンモリロナイト粘土の複合体（重量比＝80：20）についてのX線回折パターンの一部を示すグラフである。

【図9】（a）は、ポリアミドとナトリウムモンモリロナイト粘土（水分含量約8%に乾燥）の機械的な混合物（重量比＝80：20）についてのX線回折パターンを示すグラフであり、（b）およそ100%のナトリウムモンモリロナイト粘土のX線回折パターンを示すグラフである。

【図10】（a）は、図9の（a）に示されるポリアミド：ナトリウムモンモリロナイト粘土の機械的な混合物（重量比＝80：20）を、ポリアミドの溶融温度にまで加熱した後のものについてのX線回折パターンを示すグラフであり、（b）は図9の（b）と同様のグラフである。

【図11】（a）は、DMTP h 70重量%及び乾燥したナトリウムモンモリロナイト粘土30重量%の機械的な混合物についてのX線回折パターン、（b）は、100% DMTP hについてのX線回折パターンを示すグラフである。

【図12】（a）は、図11に示される、DMTP h：ナトリウムモンモリロナイト粘土（重量比＝70：30）の機械的な混合物を、約230℃にまで加熱した後のものについてのX線回折パターン、（b）は、100% DMTP hについてのX線回折パターンを示すグラフである。

【図13】（a）は、PET：ナトリウムモンモリロナイト粘土（重量比＝90：10）の、230℃での溶融物（複合体）についてのX線回折パターンを示すグラフ、及び、（b）は、およそ100%のナトリウムベントナイトのX線回折パターンを示すグラフである。

【図14】（b）は、HETPh：ナトリウムモンモリロナイト粘土（重量比＝60：40）の、250℃での溶融混合物物（複合体）についてのX線回折パターンを示すグラフであり、（a）は、100% HETPhのX線回折パターンを示すグラフである。

【図15】（b）は、ヒドロキシブチルデレフタレート（HBTP h）：ナトリウムモンモリロナイト粘土（重量比＝70：30）の、250℃での溶融物（複合体）についてのX線回折パターンを示すグラフであり、（a）は、100% HBTP hのX線回折パターンを示すグラフである。

【図16】ポリカーボネート：ナトリウムモンモリロナイト粘土（重量比＝50：50）の、280℃での溶融混合物

(複合体) についてのX線回折パターンを示すグラフである。

【図17】ナトリウムベントナイト粘土とPVPとの複合体10重量%、水6重量%、及びグリセロール84重量%を含む組成物についての、軸速度 (r.p.m.) と粘度の相関を示すグラフである。

【図18】縦軸方向に大きなスケールとした、図17と同様のグラフである。

【図19】ナトリウムベントナイト粘土とPVPとの複合体 (いずれも重量比=4:1) 5重量%または10重量%と、種々の配合率の水とグリセロールの混合液とを含む組成物の粘度を示すグラフである。

【図20】ナトリウムベントナイト粘土とPVPとの複合体 (重量比=4:1) 5重量%、水0~6重量%、及びエチレングリコール89~95重量%とを含む組成物の粘度を示すグラフである。

【図21】図21と同様のグラフを縦軸方向に大きなスケールとし、粘度の測定前に組成物を85°Cに加熱した場合

* 合の結果を示すグラフである。

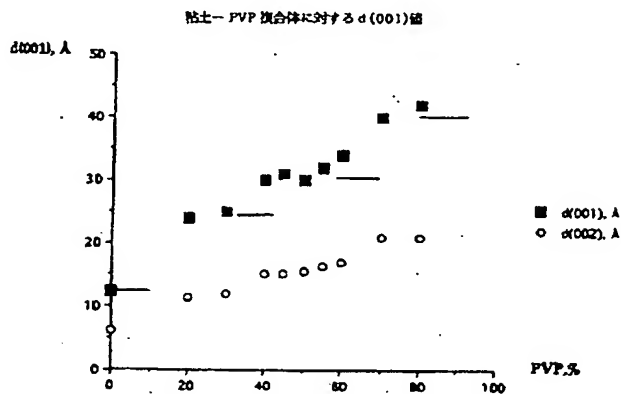
【図22】ナトリウムベントナイト粘土とPVPとの複合体 (重量比=4:1) 10重量%と、種々の配合率の水とエタノールの混合液とを含む組成物の粘度を示すグラフである。

【図23】ナトリウムベントナイト粘土:PVP (重量比=4:1) の複合体の負荷量が約1.25重量%から約10重量%である場合の、水とプロピレングリコールの配合率と、組成物の粘度の相関を示すグラフである。

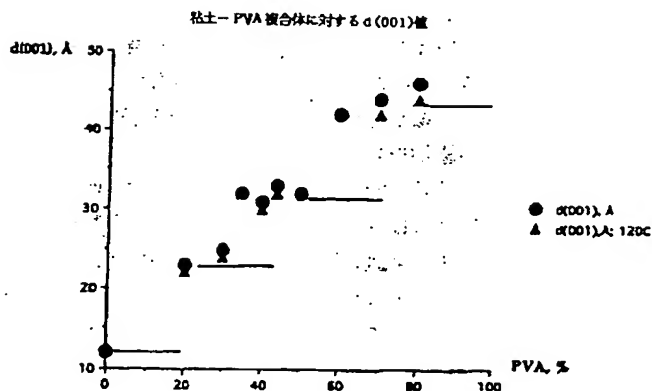
【図24】水とプロピレングリコールの配合率を変化させた場合の、ナトリウムベントナイト粘土:PVP (重量比=4:1) の複合体の負荷量と、組成物の粘度の相関を示すグラフである。

【図25】水とグリセロールの配合率を変化させて、ナトリウムベントナイト粘土:PVP (重量比=4:1) の複合体を、5重量%または10重量%負荷した場合の、水の含量と組成物の粘度の相関を示すグラフである。

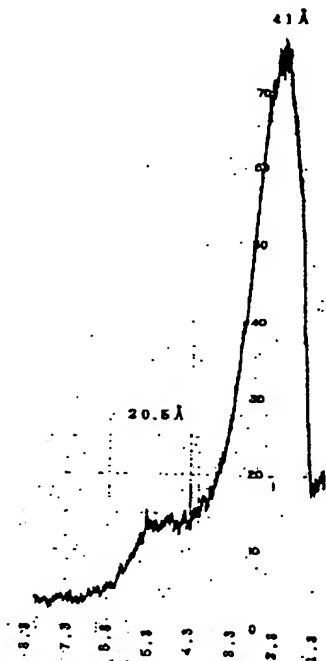
【図1】



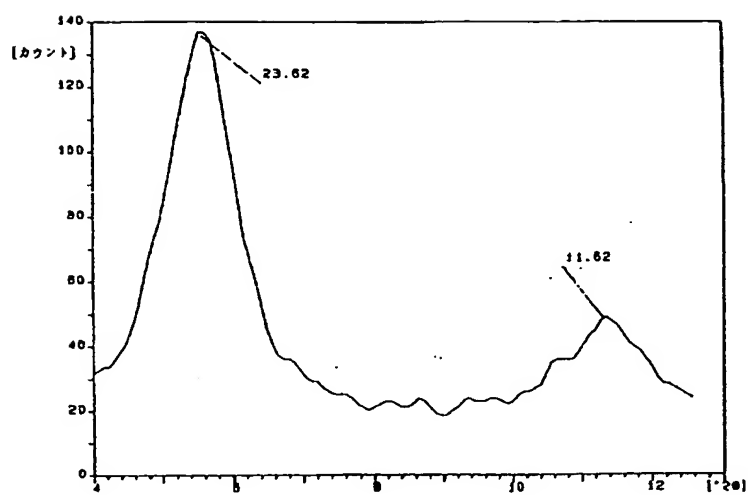
【図2】



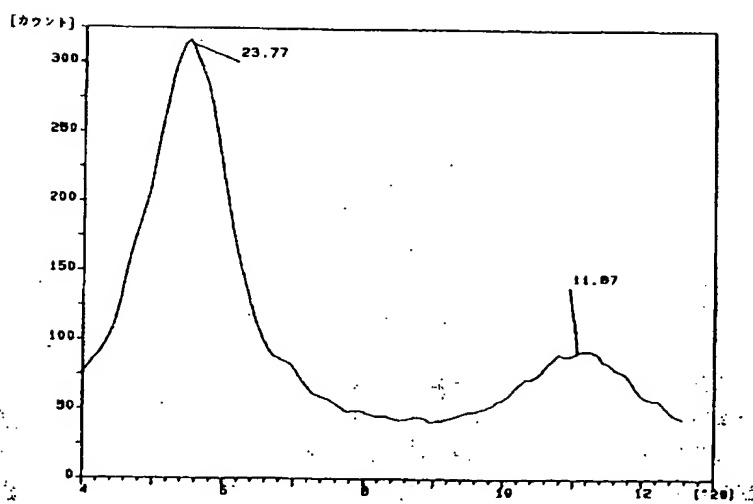
【図8】



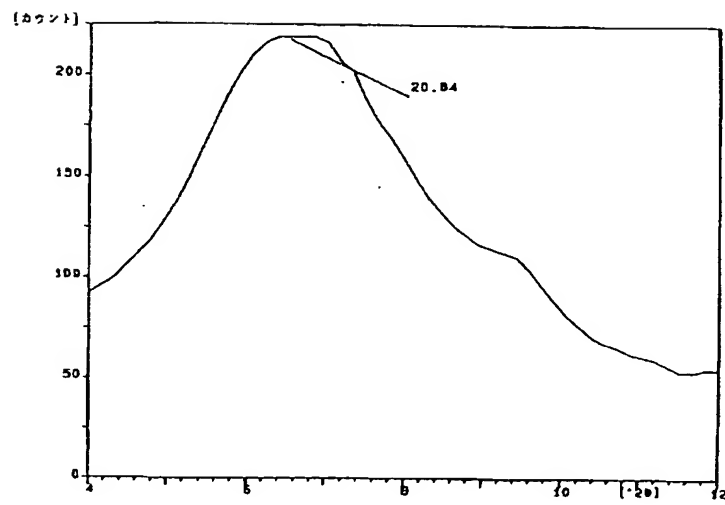
【図3】



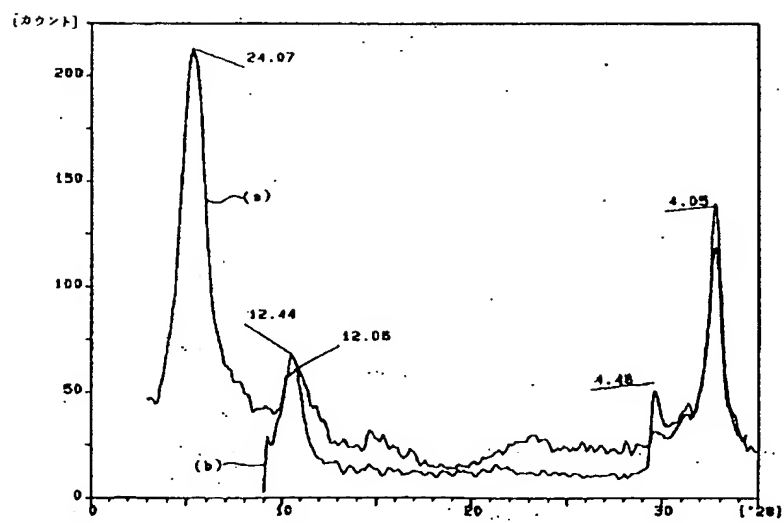
【図4】



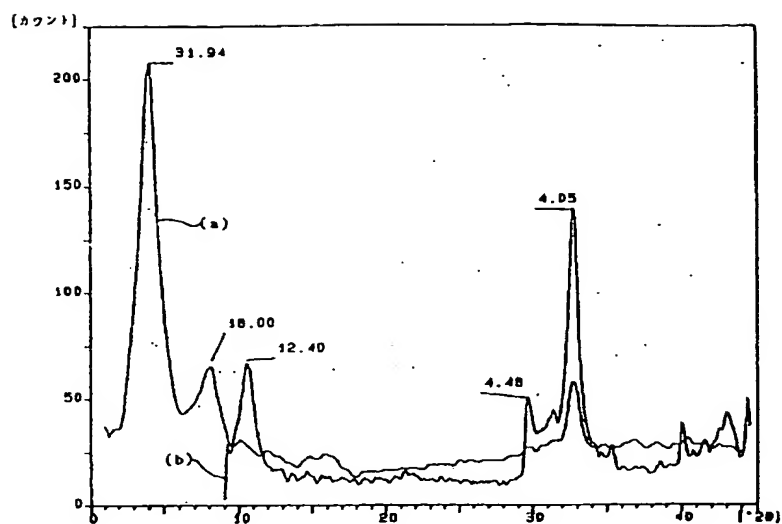
【図5】



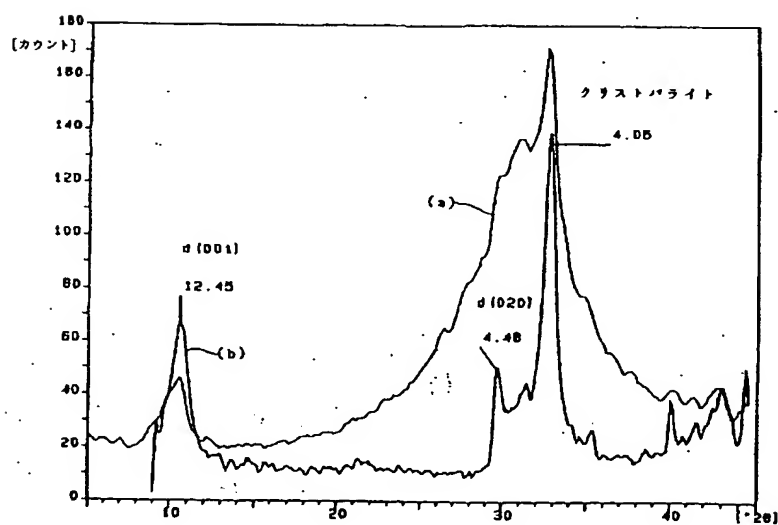
【図6】



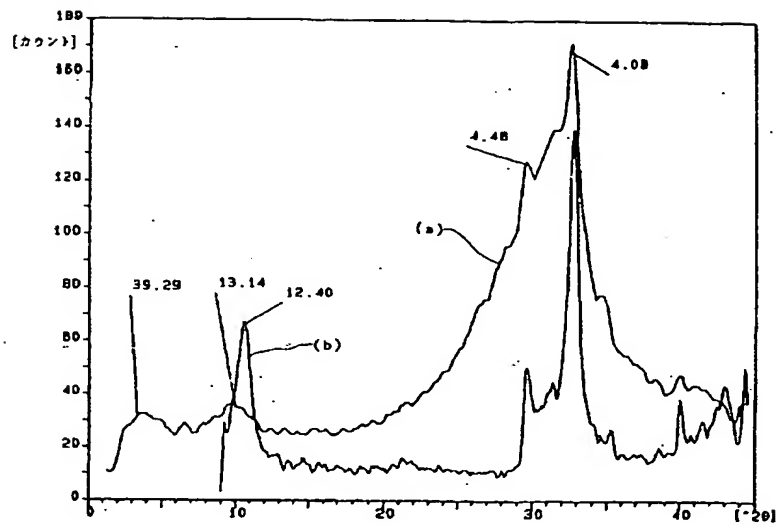
〔図7〕



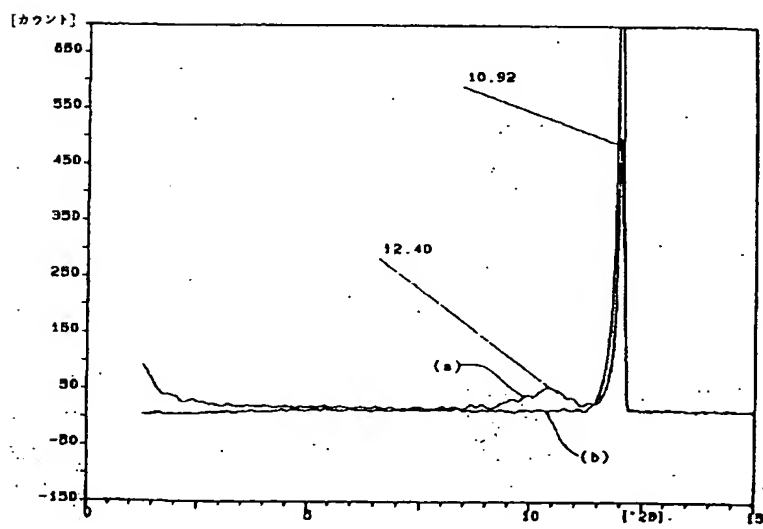
〔図9〕



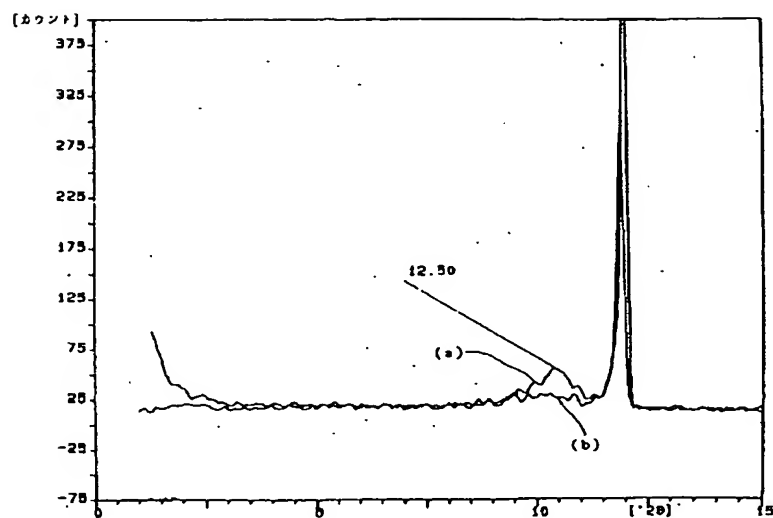
〔図10〕



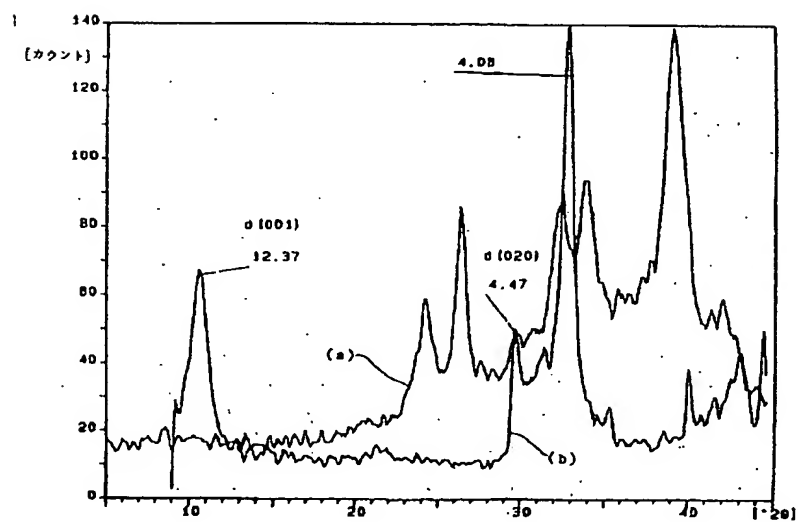
〔図11〕



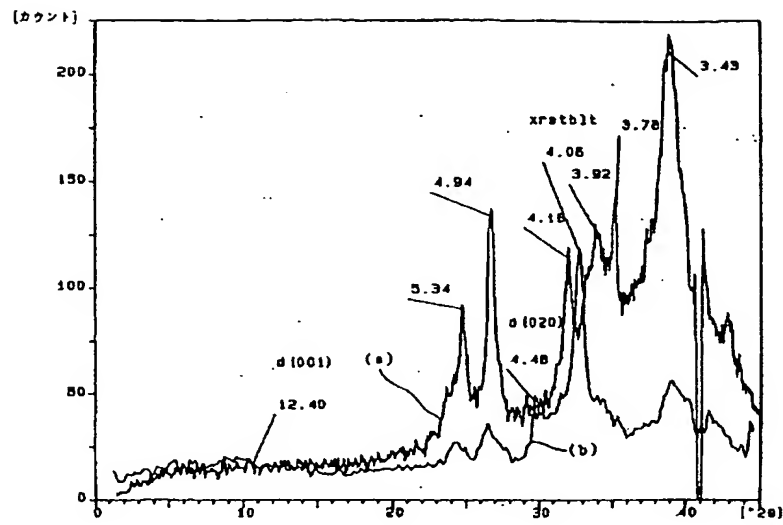
【図12】



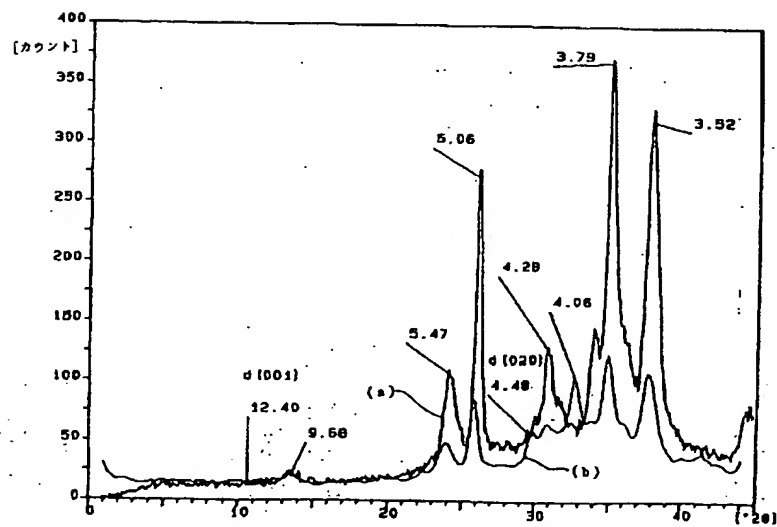
【図13】



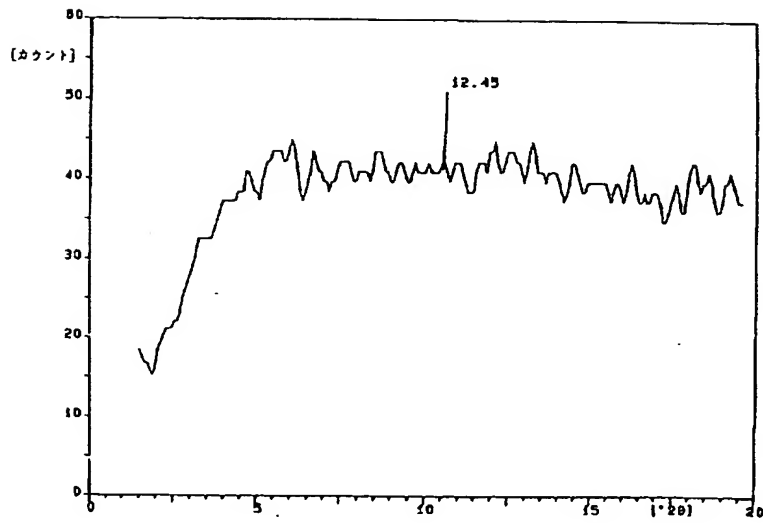
【図14】



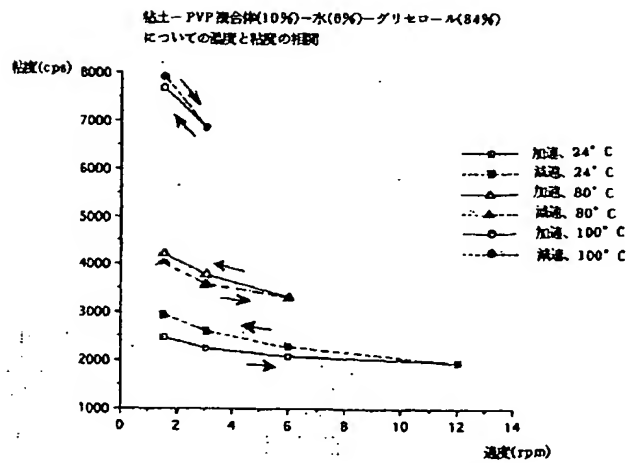
【図15】



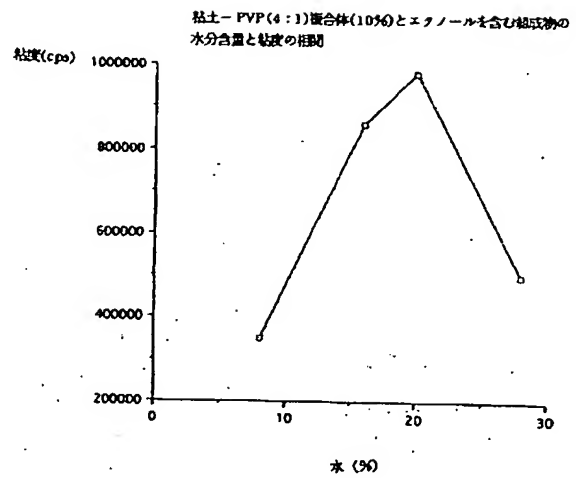
【図16】



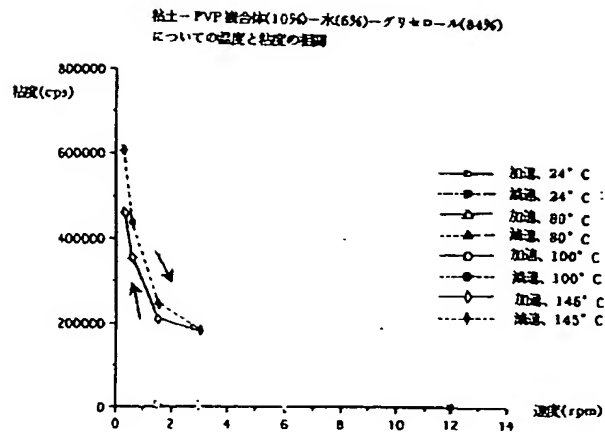
【図17】



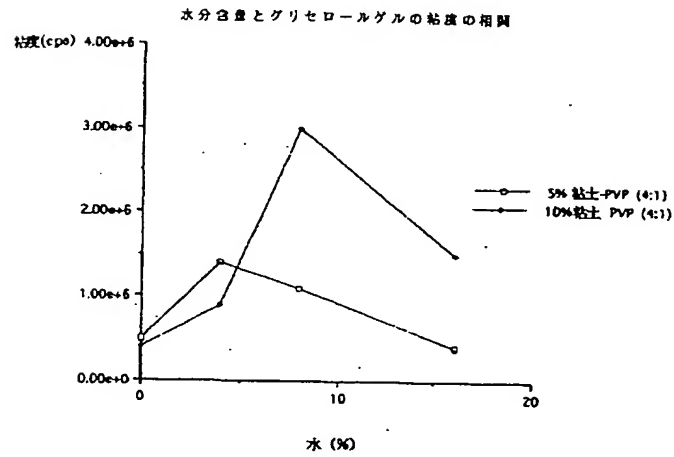
【図22】



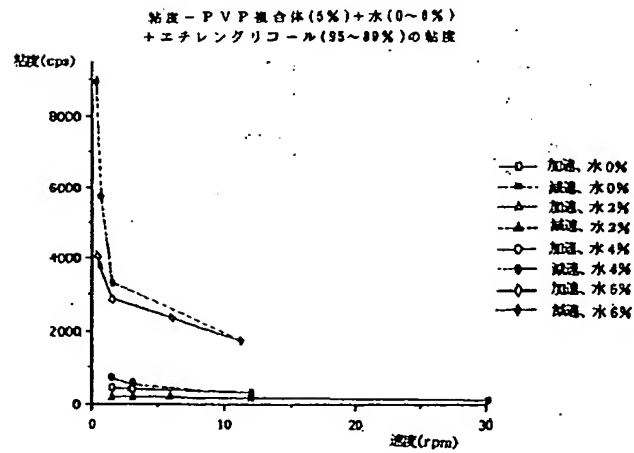
【図18】



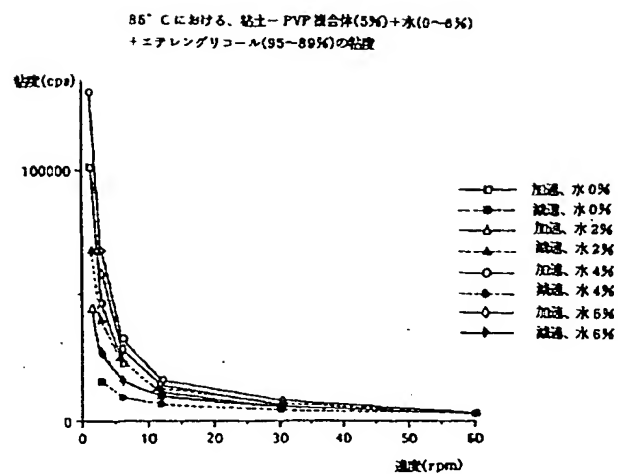
【図19】



【図20】

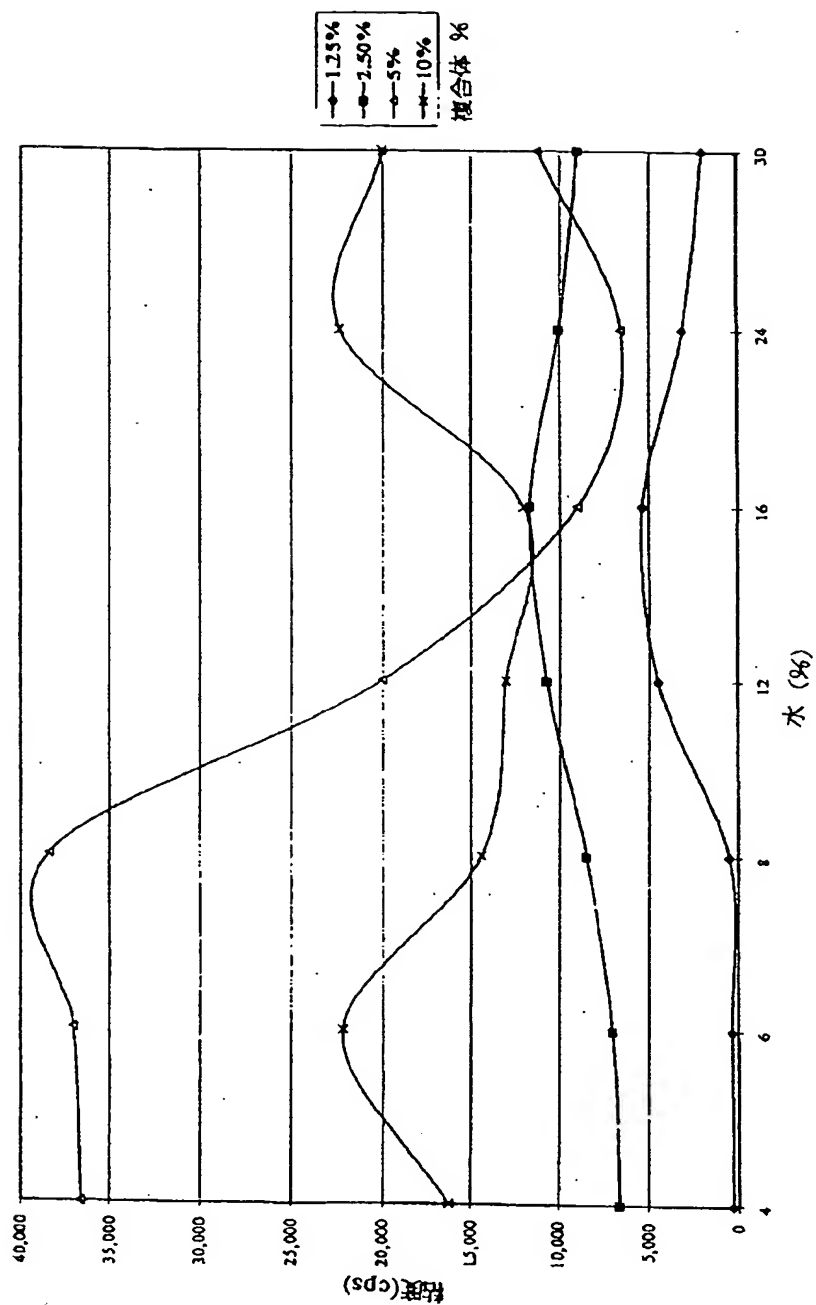


〔図21〕

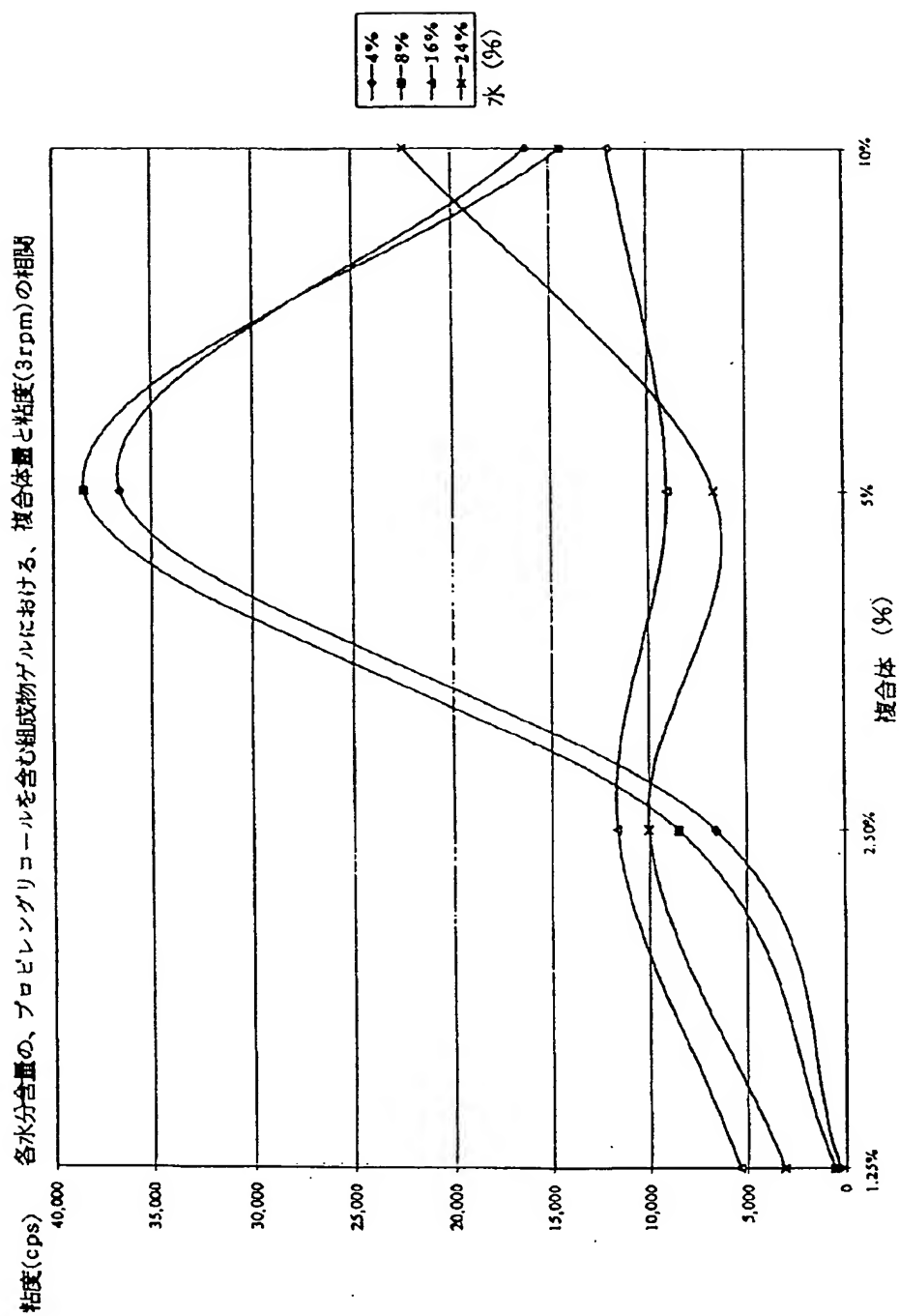


(図23)

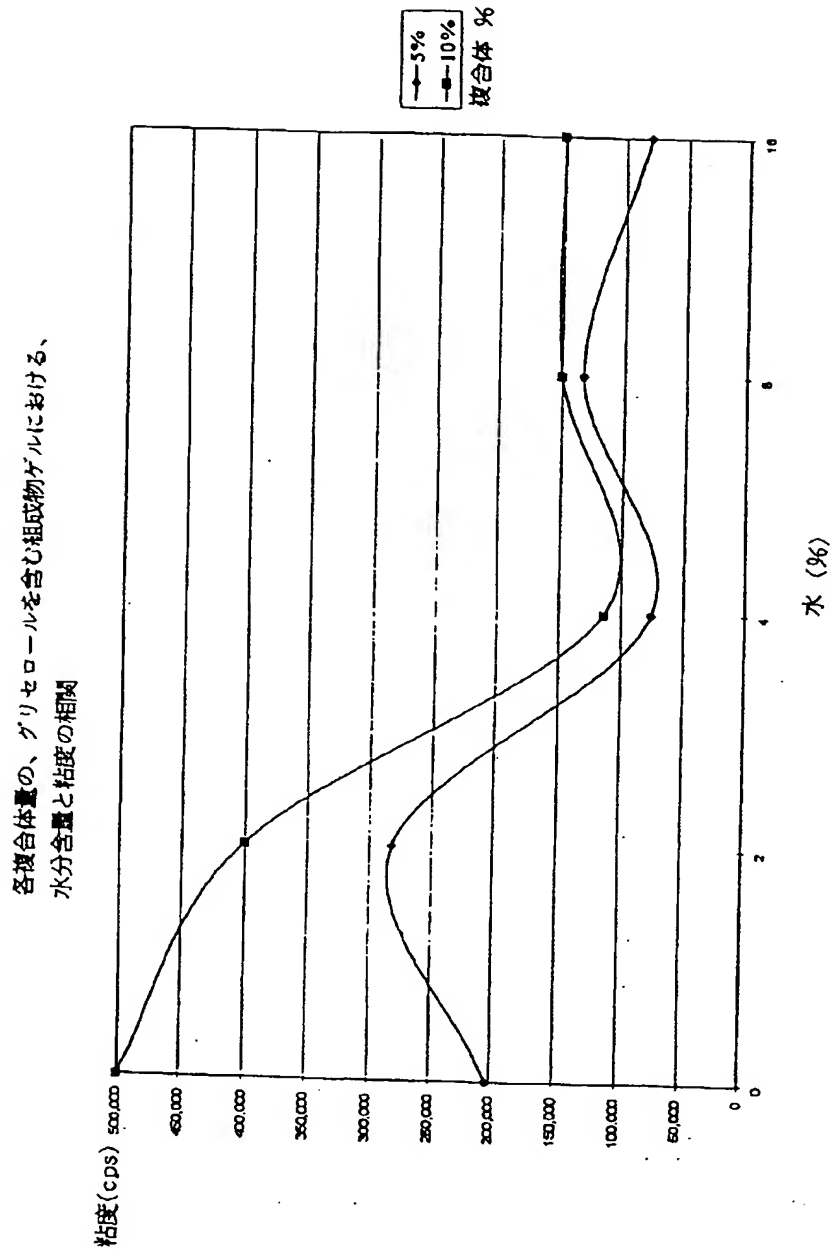
各複合体の、プロピレングリコールを含む組成物ゲルにおける、
水分含量と粘度(3rpm)の相関



〔図24〕



(図25)



フロントページの続き

(31)優先権主張番号 08/637,092

(32)優先日 1996年5月2日

(33)優先権主張国 米国 (US)

(72)発明者 セメオン ティブルスキー

アメリカ合衆国 60646 イリノイ リン
カーンウッド エヌ. カストナー アベ
ニュー 6720

(72)発明者 アナトリー ソロキン

アメリカ合衆国 60090 イリノイ ホイ
ーリング ナンバー4エル ハーバー ド
ライブ 1500

(72)発明者 アナトリー ゴールドマン

アメリカ合衆国 60067 イリノイ バラ
ティン ベイサイド ドライブ 3000